

Министерство высшего и среднего специального
образования Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени государственный
университет им.Петра Стучки
Научно-исследовательский институт физики твердого тела

На правах рукописи

ШТЕРНБЕРГ Андрис Романович

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ В СЕГНЕТОКЕРАМИКАХ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, И СКАНДАТА-НИОБАТА СВИНЦА

ОІ.04.07 - физика твердого тела

Д и с с е р т а ц и я

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

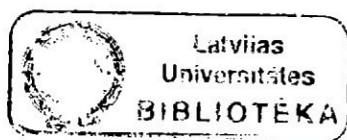
Научные руководители

доктор физико-математических наук,

профессор В.Я.ФРИЦБЕРГ

доктор химических наук, профессор

И.С.РЕЗ



Рига - 1978

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
I.1. Теоретическое описание оптических и электрооп- тических свойств сегнетоэлектриков	10
I.2. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом . .	15
I.2.1. Некоторые характерные экспериментальные резуль- таты и теоретические модели для описания размы- тия фазовых переходов	17
I.2.2. Оптические и электрооптические свойства моно- кристаллов с размытым фазовым переходом	24
I.3. Электрооптические и оптические свойства прозрач- ной сегнетокерамики	27
I.4. Особенности фазовых переходов в сегнетокерамике цирконата-титаната свинца, модифицированной лан- таном	36
I.5. Наиболее известные составы прозрачных сегнетокера- мик и основные используемые эффекты для созда- ния оптоэлектронных устройств на основе ЭОСК . . .	41
I.6. Заключение к обзору литературы и постановка задачи	42
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	50
2.1. Технология изготовления прозрачной сегнетокера- мики и подготовка образцов к исследованию	50
2.2. Методика изучения оптических свойств	52
2.3. Экспериментальная установка для одновременного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик	54
2.4. Методика комплексного изучения структуры и фазо- вых переходов в сегнетокерамике	58
2.5. Отличительные особенности проводимых исследований	60

ГЛАВА III. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ СОСТАВА ЦТСЛ X/65/35 . . .	62
3.1. Диэлектрические характеристики	62
3.2. Оптические спектры	67
3.3. Электрооптические свойства	74
3.3.1. Концентрационная и температурные зависимости двупреломления	74
3.3.2. Электрооптические характеристики в квазиста- тическом режиме	80
3.3.3. Исследование динамики электрооптического эффек- та	86
В ы в о д ы	93
ГЛАВА IV. КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЦТСЛ X/65/35	95
4.1. Экспериментальные результаты, их интерпретация . . .	95
4.1.1. Рентгеноструктурное исследование	95
4.1.2. Исследование микроструктуры на электронном микроскопе	99
4.1.3. Упругие и электромеханические свойства	103
4.1.4. Диэлектрическая проницаемость в диапазоне СВЧ . . .	105
4.1.5. Диэлектрические свойства при высоком гидроста- тическом давлении	107
4.1.6. Тепловое расширение	107
4.2. Уточнение фазовой диаграммы для неполяризованных образцов	108
4.3. Характер фазовых переходов и его изменение в за- висимости от концентрации	116
4.4. Модельное представление о физической природе фазовых переходов в ЦТСЛ X/65/35	121
4.4.1. Модель слабо скоррелированных ангармоничес- ких осцилляторов	123
4.4.2. Кинетика размытых фазовых переходов в ЦТСЛ X/65/35.	127

Выводы	I31
ГЛАВА У. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ СОСТА-	
ВА $Pb(Sc_{0,5} \cdot Nb_{0,5})O_3$	I33
5.1. Технология получения образцов	I35
5.2. Экспериментальные результаты, их интерпретация .	I36
5.2.1. Рентгеноструктурное исследование	I36
5.2.2. Оптические свойства	I38
5.2.3. Диэлектрические свойства	I39
5.2.4. Тепловое расширение	I42
5.2.5. Электрооптические свойства	I43
Выводы	I47
ГЛАВА УІ. О ВОЗМОЖНОСТЯХ СОЗДАНИЯ СВЕТОМОДУЛИРУЮЩИХ УС-	
ТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ . . .	I49
6.1. Анализ некоторых физических основ построения	
светомодулирующих приборов на основе ЭОСК	I49
6.2. Экспериментальные макеты устройств	I53
6.3. Перспективы применения сегнетокерамики СНС . . .	I56
Выводы	I57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	I59
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	I66
ПРИЛОЖЕНИЕ	I68
П.1. Оценка ошибок экспериментальных результатов .	I68
П.2. Список наиболее часто употребляемых обозначений	
физических величин и сокращений	I70
ЛИТЕРАТУРА	I74

В В Е Д Е Н И Е

Электрооптическая сегнетокерамика (ЭОСК), характеризуясь относительно широкой гаммой всевозможных применений, является одним из перспективных материалов для построения оптоэлектронных устройств. Это обуславливается ее технологичностью, возможностью работы в микросекундном диапазоне (и даже при более коротких длительностях) воздействующих электрических импульсов при хорошей контрастности и разрешающей способности. ЭОСК обладает также свойством "запоминания" информации на практически неограниченное время без затраты мощности на ее хранение, удовлетворительным сохранением исходных физических параметров после числа циклов переполяризации порядка 10^{10} и более.

Исследование ЭОСК представляет интерес не только для прикладных целей, но и для физики сегнетоэлектриков (СЭ), т.е., для изучения новых физических свойств, ранее не исследованных в поликристаллических сегнетоэлектрических твердых растворах (СЭТР) (оптические свойства, электрически управляемое двупреломление и рассеяние света, фоторефракция), а также для изучения особенностей фазовых переходов (ФП). По сравнению с монокристаллами в данном случае имеется большая возможность целенаправленного изменения свойств СЭТР варьированием соотношения входящих компонентов.

Прошло лишь около десяти лет со времени появления первых сообщений /1/ о получении, изучении и возможностях применения ЭОСК, но уже сейчас вопросами исследования этого материала занимаются много видных фирм и научных учреждений в США, Европе и Японии.

В СССР основными центрами изучения ЭОСК являются ВНИИ ОФИ (г. Москва), НИИ ИТ (г. Зеленоград), ГОИ (г. Ленинград), ФИ АН СССР (г. Москва), Ростовский и Латвийский госуниверситеты. Более подробную информацию о современном состоянии в области ЭОСК и дополнительное подтверждение актуальности темы диссертации можно получить из обзорных статей /2-II, I65, I66, I87/.

В 1970 году, когда была начата настоящая работа, какие-либо сообщения об ЭОСК в отечественной литературе отсутствовали. По понятным причинам в качестве объекта изучения была выбрана керамика уже известной системы цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном (ЦТСЛ), запатентованная Хартлингом /12/. Технологическим приемом ее получения было горячее прессование (ГП). Основное внимание уделялось исследованию электрически управляемого двупреломления в мелкозернистой керамике в режиме поперечного эффекта. Это обусловлено по сравнению, например, с эффектом управляемого рассеяния света возможностью, во-первых, более глубокой интерпретации физических результатов (применимы положения теории электрооптического (ЭО) эффекта в монокристаллах), во-вторых, ближайшей перспективой эффективного использования мелкозернистой керамики в оптоэлектронных устройствах. В целях всестороннего изучения физических свойств ЭОСК и получения качественно новых данных была создана и применена методика комплексных (и по мере возможности, одновременных) исследований на основе концентрационного ряда СЭТР.

ЭО-свойства ЭОСК предопределяются структурой материала и особенностями ФП в нем. В ЦТСЛ, например, при определенном соотношении компонентов наблюдается выраженный размытый фазовый переход (РФП). Однако, как установлено в результате анализа литературных данных (разд. I.4) микроскопический механизм и кинетика ФП

еще далеко не выяснены и не существует единого мнения по этому вопросу. По этой причине в настоящей работе одно из центральных мест уделено комплексному изучению особенностей структуры и ФП в ряду ЦТСЛ X/65/35 (ЦТСЛ $La/Zr/Ti$) (Гл. IV). Для качественного объяснения экспериментальных результатов введена модель слабо скоррелированных ангармонических осцилляторов и на ее основе рассматривается кинетика ФП. Здесь уместно отметить, что наибольший вклад в экспериментальное и теоретическое изучение РФП в сегнетоэлектриках в целом внесен советскими учеными Г.А. Смоленским, В.А. Исуповым, В.Я. Фрицбергом, Б.Н. Роловым, Н.Н. Крайник, А.А. Бережным и др.

Помимо исследований физических свойств ЦТСЛ нами был проведен также поиск новых эффективных композиций ЭОСК и предприняты некоторые попытки макетирования светомодулирующих устройств. Последнее является логическим завершающим этапом в цикле : получение—исследование—применение материала.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, приложений и списка литературы.

Первая глава является обзорной; в разделах I.3 и I.4 дается анализ ряда результатов исследования ЭОСК, выводы из которого в дальнейшем учитываются в оригинальной части работы при постановке экспериментов и интерпретации полученных данных. Во второй главе описывается технология изготовления прозрачной ЭОСК и методика комплексных исследований. Содержание третьей главы отражает результаты изучения диэлектрических, оптических, и электрооптических (в том числе, температурных и временных зависимостей двупреломления) свойств ЭОСК состава ЦТСЛ X/65/35. Четвертая глава посвящена комплексному исследованию (включая изучение микроструктурных, рентгеноструктурных, упругих, тепловых, электро-механических и диэлектрических свойств в диапазоне СВЧ и при вы-

соком гидростатическом давлении) особенностей структуры и ФП вышеупомянутого ряда СЭТР. Дается модельное представление о физической природе изучаемых ФП. В пятой главе излагаются результаты исследования состава $Pb(Sr_{0,5}Nb_{0,5})O_3$, впервые полученного в качестве прозрачной керамики. Шестая глава имеет прикладной характер и в ней анализируются возможности создания светомодулирующих устройств на основе ЭОСК, а также приводятся данные о некоторых лабораторных макетах таких приборов.

Результаты проведенных исследований можно резюмировать следующим образом :

- для ЦТСЛ X/65/35 при X=7-8 установлена максимальная чувствительность материала к электрическому полю и гидростатическому давлению;
- в керамиках ЦТСЛ (в частности, в ЦТСЛ 8/65/35) и СНС имеет место температурная зависимость квадратичного ЭО-коэффициента \bar{M} ; с приближением к T_{II} со стороны высоких температур значения \bar{M} увеличиваются;
- временные зависимости эффективного двупреломления $\Delta\bar{n}(t)$, поляризации $P(t)$ и ЭО-коэффициента $\bar{M}(t)$ для ЦТСЛ X/65/35 ($X > 4$) при $T > T_{II}$ ослабевают с ростом температуры и с увеличением концентрации лантана X в образцах свыше 10 ат.%;
- для ЦТСЛ X/65/35, где $X < 4$, имеет место фазовый переход с относительно небольшой степенью размытия; для составов с X=0;1;2 рассчитаны параметры, характеризующие ФП (скачок спонтанной поляризации P_{sc} , степень размытия ξ , сегнетостабильность ζ);
- сильно размытый ФП в ЦТСЛ X/65/35, где $X \geq 4$, осуществляется как бы поэтапно на нескольких уровнях, определяемых размерами образующихся полярных областей, причем отдельные этапы смещены друг относительно друга по температурной оси;
- для качественного объяснения возникновения сильно размытых

ФП в ЦТСЛ Х/65/35 предложена модель слабо скоррелированных ангармонических осцилляторов, на основе которой рассмотрена кинетика фазовых переходов;

- в виде прозрачной керамики впервые получено соединение $Pb(Sc_{0,5} \cdot Nb_{0,5})O_3$ (СНС); приводятся результаты комплексного исследования его физических свойств; показано, что материал является перспективным для применения в светомодулирующих устройствах с матричной адресацией.

Указанные выше положения отражают основное содержание диссертационной работы и выносятся на защиту.

Г Л А В А I

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

I. I. Теоретическое описание оптических и электрооптических свойств сегнетоэлектриков.

Нелинейные оптические явления, в частности ЭО-эффект, связаны с зависимостью коэффициента преломления среды n_i от напряженности электрического поля E . Для описания изменения n_i обычно пользуются изменением поляризационных констант α_{ij} , являющихся квадратами обратных величин n_i . В простейшем случае изотропной среды, обладающей только электронной поляризуемостью, имеет место соотношение

$$\alpha = \frac{1}{n^2} = \frac{1}{\epsilon}, \quad (I-1)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость на оптических частотах. Подробное рассмотрение ЭО-свойств многих кристаллов (в том числе и сегнетоэлектрических) дается в монографиях А.С.Сонина и А.С.Василевской /13/, Г.А.Смоленского и др. /14/, И.С.Желудева /15,16/, Дж.Барфута /17/, а также в ряде обзорных работ, например, А.Т.Анистратова /18/, С.Уэмпла /19/.

Изменение поляризационных констант можно представить в следующем виде

$$\begin{aligned} \Delta\alpha_{ij} = & r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l + R_{ijklm} E_k E_l E_m + \\ & + R_{ijklmn} E_k E_l E_m E_n + \quad , \end{aligned} \quad (I-2)$$

где r_{ijk} — линейный ЭО-коэффициент (полярный тензор 3-го ранга),

R_{ijkl} — квадратичный ЭО-коэффициент (тензор 4-го ранга),

$R_{ij\dots mn}$ — коэффициенты ЭО-эффекта более высокого порядка.

Из принципа Неймана следует, что ЭО-эффекты, описываемые тензорами нечетных рангов, могут быть только в средах без центра симметрии, а описываемые тензорами четных рангов – в любой среде. Члены, содержащие третью и более высокие степени E обычно не учитываются. Для сегнетоэлектриков весьма удобна также другая форма записи $\Delta \alpha_{ij}$ – через компоненты вектора полной поляризации кристалла

$$\Delta \alpha_{ij} = m_{ijk} P_j + M_{ijkl} P_k P_l + \quad (I-3)$$

этим исключается температурная зависимость ϵ и, следовательно, в большинстве случаев коэффициенты m_{ijk} и M_{ijkl} практически не зависят от температуры.

Для СЭ важным является изучение спонтанного ЭО-эффекта, т.е. изменения двупреломления Δn в точке Кюри благодаря появлению спонтанной поляризации P_s . При ФП в СЭ-состояние происходит линейаризация квадратичного ЭО-эффекта. Действительно, если $\Delta n \sim \text{const} (P_s + P_{\text{инд}})^2$, тогда в СЭ-фазе, где $P_{\text{инд}} \ll P_s$ имеет место соотношение

$$\Delta n = \kappa (P_s + P_{\text{инд}})^2 \approx \kappa P_s^2 + 2\kappa P_s P_{\text{инд}} = A + B P_{\text{инд}}, \quad (I-4)$$

где A, B – постоянные.

Теперь рассмотрим матрицы квадратичных ЭО-коэффициентов для кубической фазы кристаллов со структурой перовскита (группа симметрии $m\bar{3}m$). Имеются три различных, не равных нулю ЭО-коэффициента R_{11} , R_{12} и R_{44} . При наложении E в направлении $\langle 100 \rangle$ оптическая индикатриса деформируется, и кристалл становится одноосным. При распространении света по $\langle 001 \rangle$ (случай поперечного ЭО-эффекта) индуцированное двупреломление можно записать

$$\Delta n = n_o - n_e \approx \frac{1}{2} n^3 (R_{11} - R_{12}) E_1^2. \quad (I-5)$$

Аналогичное соотношение получается и для коэффициентов M_{ij} ^{*)}

$$\Delta n = n_o - n_e \approx -1/2 n^3 (M_{11} - M_{12}) P_1^2 \quad (I-6)$$

Чаще всего в литературе встречается термодинамическое описание ЭО-эффекта (см., например, в /13,18/), позволяющее получить связь ЭО-параметров с P_3 , а, следовательно, и температурные зависимости ЭО-свойств сегнетоэлектриков. В.Э.Юркевичем и М.Марваном предложен метод термодинамического анализа оптических характеристик СЭ-кристаллов в окрестности ФП /20/, позволяющий описать их температурные и частотные зависимости, причем полученные результаты могут быть обобщены также для случая СЭТР.

Однако термодинамическая теория не дает полного представления о физической природе ЭО-эффекта. Действительно, величины ЭО-коэффициентов существенно зависят от электронных энергетических уровней - их положений и вероятностей переходов между ними. Зуком и Кэссельманом в /21/ предложено количественное описание энергетического сдвига зоны вследствие поляризации кристалла. Курцом и Робинсоном /22/ на основе экспериментальных результатов о сдвиге края собственного поглощения разработана модель ангармонического осциллятора. Идеи работ /21,22/ обобщены и далее развиты ДиДоменико и Уэмиллом /24/. На примере кристаллов, содержащих в качестве основного структурного элемента октаэдры BO_6 показано, что многие из этих материалов имеют примерно одинаковую энергетическую зонную структуру, и дисперсионную зависимость коэффициента преломления для них можно получить на основе модели "усредненного" ангармонического осциллятора

*) В зарубежной научной литературе эти коэффициенты в большинстве случаев обозначаются g_{ij} (см., например, /19/).

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{s_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda/\lambda_0)^2} \quad (I-8)$$

(так называемая одночленная формула Зельмейера, где s_0 - средняя "сила", λ_0 - "положение" осциллятора).

В /24/ предполагается, что собственная полоса поглощения обусловлена переходами между $2p$ - валентной зоной кислорода, и соответственно, $d\varepsilon$ - и $d\chi$ - зонами проводимости, связанными со смещением ионов В относительно ионов кислорода. ЭО-эффект определяется сдвигом энергетических уровней за счет поляризации, индуцируемой электрическим полем. Для количественного описания эффекта введен эффективный поляризационный потенциал β_{ij} , который выражается через ЭО-константы кристалла. Для перовскитов имеет место приблизительное соотношение

$$M_{ij} \approx \beta_{ij} / 20 \quad (I-9)$$

Так как в разных кристаллах β_{ij} не меняется более чем в два раза, то и M_{ij} различаются незначительно ($\approx 0,1 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$).

Однако для перовскитов, содержащих свинец, как это впервые было показано Боннером и др. /84/ и Г.А.Смоленским и др. /25/, и далее более подробно рассмотрено Течером в /26/, а также в /23,27-30/, M_{ij} (а, следовательно, и β_{ij}) почти на порядок меньше ($M_{ij} \approx 0,01 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$). Ни теорией ДиДоменико и Уэмпла, ни усовершенствованной теорией "двух осцилляторов" Учида /31/ это не объясняется. В /32/ в результате изучения монокристаллов $PbTiO_3$ высказывается предположение, что решающее влияние на его оптические свойства имеют особенности строения зонной структуры (нижний край зоны проводимости возникает не из-за $3d$ -состояния титана, а из-за $6p$ -состояний свинца). С другой стороны, в /23/ показано, что дисперсионные параметры s_0 , λ_0 для монокристаллов $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) близки к пара-

метрам других кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков, следовательно, зонная структура этого материала кардинальных отличий по сравнению с перовскитами, не содержащими свинец, не имеет. Высказывается предположение, что малая величина коэффициентов M_{ij} для содержащих свинец перовскитов обусловлена высокой поляризуемостью ионов свинца (дополнительным вкладом подрешетки Pb^{2+} в поляризацию кристалла, что не учитывается в /24/) и влиянием ориентационной поляризации ^{ж)} на Δn псевдокубического полидоменного кристалла /23,26-30/. Последнее имеет место в сегнетоэлектриках с РФП (PMN , $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (PMT), $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN)). В /48/, в свою очередь, предполагается, что в результате возникающей деформации кубической ячейки в составах, содержащих свинец осуществляется "зажатие" кислородного октаэдра, что и приводит к уменьшению значения M_{ij} .

Первая попытка применить для описания ЭО-свойств динамическую теорию решетки была сделана Келли в работе /33/ по кристаллам типа сфалерита. Количественное исследование линейного и квадратичного ЭО-эффектов в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках проведено Л.Б.Мейснером, И.С.Резом и А.С.Сониным (см., например, /5,34,35/). В выражении для действующего поля учитывались квадрупольные и октупольные моменты. Из теории следует, что ЭО-эффект будет больше в тех кристаллах, в которых связи носят более ионный характер, а частоты нормальных колебаний ионов стремятся к нулю.

В качестве примеров новых исследований в области теории ЭО-

^{ж)} Процессами ориентационной поляризации определяется еще одна особенность M_{ij} в этих кристаллах - зависимость M_{ij} от температуры /28-30/ (более подробно о ЭО-свойствах СЗ-кристаллов с РФП см. в разд. I.2.I).

эффекта можно назвать работы В.Кинесе /36/ и Н.Н.Кристофеля, А.В.Гулбиса /37/. В последней спонтанное двуупреломление рассматривается в рамках вибронной теории сегнетоэлектриков /53/.

Как уже было отмечено во введении, ряд СЭ-кристаллов уже находит применение в оптоэлектронике /38/ или является для нее перспективным /39,40/. Особое место среди них занимают сегнетоэлектрики с РФП, например, PMN , $Ba_x Sr_{1-x} Nb_2 O_6$ (БСН), прозрачная сегнетокерамика ЦТСЛ, обладающие сильным ЭО-эффектом и характеризующиеся малыми управляющими напряжениями.

1.2. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом.

Проблема ФП, в частности, в сегнетоэлектриках, в последнее время стала одной из центральных в физике твердого тела. Многие физические свойства СЭ-кристаллов, возможные изменения их симметрии при ФП, хорошо описываются термодинамической теорией (см. например, в /14,15,17,41-44/), основы которой разработаны Ландау, Гинзбургом и Девонширом. Термодинамическая теория может быть применена, например, и для расчетов диэлектрической проницаемости сегнетокерамики /45/ и для анализа стабильности фаз /46/. Большой цикл работ по термодинамическому описанию сегнетоэлектрических ФП (СЭФП) (в том числе и в СЭТР) проведен на кафедре теоретической физики Латвийского госуниверситета под руководством Б.Н.Ролова (см., например, /43,44,47/).

В течение последних лет общепринятым подходом к описанию СЭФП является динамическая теория решетки (теория Гинзбурга-Андерсона-Кохрена), в которой ФП связывается с наличием мягкой фононной моды (см. в книгах /14-16,49/, а также монографию Р.Блинца и Б.Жекша /50/). Однако причины "размягчения" активной оптической ветви поперечных колебаний основательно не изуче-

ны; лишь предполагается, что повидимому, их следует искать в компенсации кулоновских сил дальнего действия и короткодействующих сил отталкивания. Известное соотношение Лиддена-Сакса-Теллера

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\infty}} = \frac{W_{LO}^2}{W_{TO}^2} \quad (I-10)$$

связывает частоты продольных (W_{LO}) и поперечных (W_{TO}) оптических мод с диэлектрической проницаемостью вещества; $\epsilon(0)$ - статическая диэлектрическая проницаемость, подчиняющиеся закону Кюри-Вейсса

$$\epsilon(0) = \frac{C_W}{T - T_0} \quad ; \quad (I-11)$$

$\epsilon_{\infty} = n^2$ - предельное значение ϵ на частотах, намного больше частоты СЭ-дисперсии, C_W - постоянная Кюри-Вейсса.

Следовательно, если W_{LO} не зависит от температуры (это установлено экспериментально), то соотношения (I-10) и (I-11) предсказывают, что поперечный оптический фотон, активный в инфракрасном спектре, ведет себя как мягкая мода

$$W_{TO}^2 = A(T - T_0), \quad (I-12)$$

где A - постоянная, T_0 - температура Кюри-Вейсса.

Дальнейшее развитие динамическая (микроскопическая) теория сегнетоэлектриков получила в работах В.Г.Вакса /51/. Теоретическое исследование было проведено при помощи различных приближений метода самосогласованного поля и методов разложения по малой ангармоничности (корреляционные поправки).

Из относительно новой, так называемой вибронной теории сегнетоэлектричества, разработанной И.Б.Берсукером и В.Г.Вехтером /52/, Н.Н.Кристофелем и П.И.Консином /53/ следует, что микроскопической причиной возникновения P_S в сегнетоэлектриках типа смещения является электрон-фононное взаимодействие (псевдо-Ян-теллеровский эффект). Усовершенствование вибронной теории

осуществлено Н.М.Плакидой и Г.Л.Майляном /54/. При вычислении свободной энергии вибронной модели учитываются также флуктуации параметра порядка (мягких фононов), обусловленные электрон-фононным и ангармоническим взаимодействием.

1.2.1. Некоторые характерные экспериментальные результаты и теоретические модели для описания размытых фазовых переходов.

Сегнетоэлектрики с РФП характеризуются широким интервалом температур, в котором происходит ФП. Большая часть экспериментальной и теоретической работы по изучению РФП проведена под руководством Г.А.Смоленского, В.А.Исупова (см., напр., обзор /55/, книгу /14/, В.Я.Фрицберга /56-58/, Б.Н.Ролова и В.Э.Юркевича /43, 44, 47, 48/. Причинами размытия ФП считаются: макроскопические неоднородности в материале и присутствие в нем внутренних или внешних силовых полей (например, примеси, дефекты, зернистая структура сегнетокерамики); флуктуации поляризации и (или) состава; конечность размеров системы. Наиболее характерные физические свойства сегнетоэлектриков с РФП

- пологий (сильно размытый) максимум ϵ ;
- сильная частотная зависимость ϵ (релаксационный характер диэлектрической поляризации);

- выполнение квадратичной зависимости /59/

$$1/\epsilon = 1/\epsilon_{\text{макс}} + \frac{(T - T_M)^2}{2\epsilon_{\text{макс}} \delta^2} \quad (\text{I-13})$$

в широком интервале температур выше T_M (температуры максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{макс}}$), т.е. отступление от закона Кюри-Вейсса (I-II); δ - параметр, определяющий степень размытия;

- сохранение локальных полярных областей в некотором темпера-

турном интервале выше T_M ;

- исчезновение макроскопических полярных свойств (для предварительно поляризованных образцов), например, P , Δn при температуре $T_{\Pi} < T_M$ (символ T_{Π} вводится для обозначения температуры этого "необычного" фазового перехода при изучении особенностей ФП в ЦТСД - см. разд. I.4, Гл. IV);

- отсутствие макродоменной структуры в неполяризованных образцах при $T < T_{\Pi}$.

Одной из известнейших моделей описания РФП является модель "флуктуаций состава", наиболее полно разработанная В.А.Исуповым и В.В.Кирилловым /I4,59-63/. Предполагается, что из-за флуктуаций относительной концентрации ионов B' и B'' в СЭТР $AB'O_3 + AB''O_3$ различные области кристалла будут обладать различными локальными температурами Кюри θ . Считается, что размеры этих областей совпадают с величиной областей Кенцига /I4/, т.е. находятся в пределах 100-1000 Å. Так как элементарная ячейка рассматриваемых СЭТР имеет размер ≈ 4 Å, то число ячеек в каждой области равно $1,6 \cdot 10^4 - 1,6 \cdot 10^7$. Предполагается также, что θ подчиняется гауссову распределению

$$\varphi(\theta) = (2\pi\delta^2)^{-1/2} \exp[-(\theta - \theta_0)^2 / 2\delta^2] \quad (I-14)$$

При учете только релаксационной диэлектрической поляризации в рамках предложенной модели получена зависимость (I-13). Как следует из анализа кинетики РФП /I4,61/, в рассматриваемых веществах релаксируют (и определяют частотную зависимость ϵ и P) полярные области (доменоиды), окруженные параэлектрической фазой. Число доменоидов меняется с температурой и максимально в области ФП.

В /63/ В.А.Исуповым проведен теоретический расчет кривых Коул-Коула и обнаружено существенное их отличие от эксперимен-

тальных. Причины, как указывает сам автор, здесь в том, что, во-первых, в расчете не отражено влияние дефектов решетки и локальных механических напряжений на критические размеры полярных областей и, во-вторых, не учтено взаимодействие между областями, которое также может влиять на их размеры.

Для объяснения поведения сегнетоэлектриков с РФП в сильных полях необходимо учесть три основных вклада в релаксационную диэлектрическую поляризацию /63/ релаксацию областей, существующих при $E=0$, которая связана с деполяризацией под действием тепловых флуктуаций; поляризацию, вызванную разрастанием ранее существовавших областей; поляризацию, вызванную появлением новых полярных областей под действием E . Эта сложная задача статистической физики еще только подлежит решению.

В /64/ при обсуждении причины РФП в $Ba_3Nb_{10}O_{28}$ (структура тетрагональной кислородной калиево-вольфрамовой бронзы указывается на большое число вакантных узлов в решетке (около половины A и 6,7% узлов O). Чтобы применить модель "флуктуаций состава" надо предположить, что распределение вакансий является статистическим, а θ зависит от концентрации вакансий по барью и кислороду.

Модель, аналогичная модели Исупова-Кириллова предложена Даймондом /65/ и далее развита Мартиреной и Барфуттом /66/. Рассматривается поликристаллический (керамический) сегнетоэлектрик. Предполагается, что каждое зерно характеризуется определенной T_0 , имеет место гауссово распределение T_0 для различных зерен, и выше T_0 для ϵ в каждом зерне выполняется закон Кюри-Вейсса /65/.

В /66/ предлагается эмпирическая формула

$$1/\epsilon = 1/\epsilon_{\text{макс}} + B(T - T_m)^m, \quad (I-15)$$

где B - постоянная; $1 < m < 2$ зависит от размера зерна (предель-

ными случаями являются, соответственно, закон Кюри-Вейсса и квадратичная зависимость (I-I3)). С уменьшением размера зерен T_M увеличивается, $\epsilon_{\text{макс}}$ уменьшается, максимум на кривой $\epsilon(T)$ размывается. На диэлектрические свойства аналогично уменьшению зерен действует и гидростатическое давление /67/.

Другая модель для объяснения причин размытия ФП – термические флуктуации поляризации (в отличие от флуктуаций состава) – предложена В.Я.Фрицбергом и Б.Н.Роловым /68/. Используется представление о делении кристалла вблизи температуры Кюри на множество областей (равных по размеру областям Кенцига), в которых под влиянием тепловых флуктуаций то возникает, то исчезает P_S . В каждой из этих областей происходит идеальный ФП I рода.

На основе понятия функции включения L был разработан термодинамический формализм РФП /43/. Условно выделялись три температурных интервала: $T < T_I$ (область первой фазы), $T_I < T < T_2$ (область сосуществования обеих фаз) и $T > T_2$ (область второй фазы). Исходя из этого термодинамический потенциал Φ можно представить следующим образом

$$\Phi(T) = \begin{cases} \Phi_1, & T < T_1; \\ \Phi_{12} = \Phi_1 + L_{12}(\Phi_2 - \Phi_1), & T_1 < T < T_2; \\ \Phi_2, & T > T_2, \end{cases} \quad (\text{I-I6})$$

а функцию включения, характеризующую относительную долю вещества, перешедшую в новую фазу, записать в форме, определяющей ее асимптотические свойства

$$L(T) = \begin{cases} 0, & T < T_1; \\ L_{12}(T), & T_1 < T < T_2; \\ 1, & T > T_2 \end{cases} \quad (\text{I-I7})$$

Разность $T_I - T_2$ определяет интервал размытия ФП.

В рамках статистического формализма введена модель элементарных подсистем /43/. Установлено, что, чем меньше объем элементарной подсистемы, тем больше размыт ФП. На основе термодинами-

ческих и статистических формализмов РФП описано поведение ряда физических свойств сегнетоэлектриков /43,44,69/.

В.Я.Фрицберггом и сотр. проведено комплексное исследование связи состава, структуры и свойств ряда СЭТР, в том числе СЭТР с РФП /56,58,70,71/. В качестве новых комплексных параметров введены степень размытия ФП ξ и сегнетостабильность ζ . Оставаясь на позициях модели термических флуктуаций (названной автором моделью элементарных областей) для процесса перестройки структуры в области ФП задается функция упорядочения $L_n(T)$ /57/, характеризующая относительный объем полярной фазы при температуре образца T

$$L_n(T) = \left(1 + \exp \frac{T - T_n}{\xi}\right)^{-1}, \quad (\text{I-18})$$

где T_n — температура, при которой соотношение полярной и неполярной фазы равно 1:1 (условная температура ФП). Ниже T_n $L_n(T)$ асимптотически стремится к 1 (полное упорядочение полярной фазы), а выше T_n $L_n(T) \rightarrow 0$. Параметр ξ тесно связан с величинами скачка спонтанной поляризации P_{sc} и объема элементарной области перехода $V_{эо}$

$$\xi = \frac{1}{2\pi} \frac{\kappa T_0 C_W}{V_{эо} P_{sc}^2}, \quad (\text{I-19})$$

где κ — постоянная Больцмана.

Экспериментально параметр ξ может быть определен из данных о тепловом расширении образцов /70/

$$\xi = \frac{\Delta l_{sc} / l}{4 \alpha_{ан}(T_n)}, \quad (\text{I-20})$$

где $\Delta l_{sc} / l$ — скачок спонтанной деформации при ФП, $\alpha_{ан}(T_n)$ — высота пика аномалии коэффициента линейного теплового расширения при T_n . Для случая сильно размытых ФП (не имеющих скачок P_{sc}) предложена методика определения ξ по кривым $\epsilon(T)$ /73/. Напомним, что σ в модели Исупова-Кириллова также определяется по

кривым $\varepsilon(T)$ с использованием квадратичной зависимости (I-13). В /74/ показано, что соотношение (I-13) должно выполняться независимо от предположения о флуктуациях состава, и сделан вывод, что (I-13) является универсальной зависимостью для СЭ-систем, характеризующихся флуктуациями различного типа.

В поиске подхода к решению проблемы постепенного размытия ФП во многих СЭТР на основании выражения для энергии ФП

$$Q = 2\pi T_n C_N^{-1} P_{sc}^2, \quad (I-21)$$

получаемого из термодинамической теории, вводится понятие о сегнетоустойчивости (ζ) соединений и СЭТР /56,58,72/

$$\zeta = 4\pi T_n C_N^{-1} P_{sc}; \quad (I-22)$$

ζ может служить количественной характеристикой склонности данного вещества к P_s . Существует связь между ζ и степенью размытия ФП в СЭТР вещества с меньшей ζ имеют большую тенденцию к размытию ФП /72/.

Термодинамический подход при рассмотрении РФП развит также А.Г.Хотченковым /75/ и Бенгиги /76,77/. В /75/ анализируется влияние флуктуаций на размытие ФП I рода. В /76,77/ все расчеты проведены с использованием видоизмененного выражения Ландау-Гинзбурга-Девоншира для термодинамического потенциала, где без очевидного обоснования дополнительно вводится линейный по поляризации член.

Бернс и Скотт в /78/ установили для ряда составов с РФП (PMN , ЦТСЛ, PZN) отклонение температурной зависимости коэффициента преломления $n(T)$ от линейного закона в области температур на $150-300^\circ\text{C}$ выше T_M . Обнаружено также /79/, что значение $\varepsilon(0)$, рассчитанное по соотношению (I-10) с использованием результатов измерения частот колебательных мод решетки в сегнетоэлектриках типа смещения, как правило, меньше значений ε , измеренных

обычными емкостными методами. Разность увеличивается с приближением к температуре ФП (снизу) и особенно сильно этот эффект проявляется у сегнетоэлектриков с РФП. Для объяснения результатов введена модель, предполагающая существование локально поляризованных областей размером нескольких параметров ячейки (областей ближнего порядка с необратимой поляризацией, в отличие от обычных спонтанно поляризованных областей с определенной температурой Кюри) /78/. Причиной появления локальных поляризующих полей названы дефекты и неравномерное распределение ионов в решетке. Следовательно, должна нарушаться трансляционная симметрия в веществе, что убедительно доказывается спектрами комбинационного рассеяния первого порядка для монокристаллов *PMN*, обнаруженных в той же работе /78/.

Модель /78/ дальше развита в /80/ на основе теории динамики решетки. Количество дефектов в составах с $\text{РФП} \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$, т.е., практически все соседние элементарные ячейки отличаются друг от друга, однако предполагается некоторая средняя трансляционная симметрия. Диэлектрические свойства такой системы рассматриваются с позиций взаимодействия локализованных мод дефектов и низкочастотных оптических мод, причем последние не являются определяющими. Следовательно, уже при 100°C выше T_M (и более) имеется возможность появления локальных статических и динамических поляризованных областей с высоким ϵ .

В работе /81/ модифицировано выражение Ландау-Гинзбурга-Девоншира для свободной энергии, придавая параметру упорядочения дополнительные степени свободы, которые вызваны модами "локального разупорядочения" (модами дефектов). В результате параметр упорядочения становится непрерывной функцией от T . Пользуясь моделью /81/, можно теоретически рассчитать кривые $n(T)$, качественно совпадающие с полученными в эксперименте /78/.

В заключение можно присоединиться к мнению Бургграафа и Стенгра /82/ о том, что на сегодняшний день очевидна ведущая роль флуктуаций (статических или динамических) определенного параметра упорядочения, как основной причины РФП, однако количественная часть проблемы еще подлежит решению.

1.2.2. Оптические и электрооптические свойства монокристаллов с размытым фазовым переходом

Как уже было сказано в разд. I.1 СЭ-кристаллы с РФП обладают сильным ЭО-эффектом и характеризуются рядом особенностей оптических и ЭО-свойств. Это обуславливается ориентационной поляризацией областей СЭ-фазы и доменов, сосуществующих в широком интервале температур с областями параэлектрической фазы /28-30/. Впервые ЭО-эффект в сегнетоэлектриках с РФП исследовался А.А.Бережным /83/ и Боннером и др. /84/ - изучались монокристаллы *PMN*, и была обнаружена квадратичная зависимость Δn от E (квадратичный ЭО-эффект).

В отсутствие E исследованные кристаллы являются оптически изотропными вплоть до температур жидкого азота. Это объясняется тем, что спонтанно-поляризованные области, окруженные параэлектрической фазой имеют очень мелкую доменную структуру /85/. Начиная с некоторых значений E , квадратичный ЭО-эффект преобразуется в линейный /25,85/, что связано с переходом части неполярных областей в СЭ-состояние и ориентацией полярных областей и доменов в электрическом поле.

В температурных зависимостях квадратичных ЭО-коэффициентов ($R_{11} - R_{12}$), измеренных в переменных полях, наблюдаются релаксационные максимумы в области $T_M/25,85/$; исследования велись в интервале частот $f = 2 \cdot 10 - 10^4$ Гц. Характерная релаксационная зависимость обнаружена и для линейных ЭО-коэффициентов ($r_{33} - r_{31}$)

/30/; $f = 2 \cdot 10 - 10^6$ Гц. Увеличение частоты приводит к уменьшению ЭО-коэффициентов и сдвигу их максимумов в сторону высоких температур.

Коэффициенты ($M_{11} - M_{12}$), измеренные при $f = 10^2 - 10^3$ Гц, для монокристаллов *PMN* /28/, а также *PMT* /29/ с повышением температуры возрастают и стремятся к насыщению (к значениям $\approx 0,016$ м⁴/Кл² и $\approx 0,012$ м⁴/Кл² для *PMN* и *PMT*, соответственно) при $T \approx T_M + 150^\circ\text{C}$. Вспомним, что для кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков M_{ij} на порядок выше и в парафазе не зависят от T (см. разд. I. I). Обнаруженная температурная зависимость ($M_{11} - M_{12}$)/28,29/ удовлетворительно объясняется при помощи "полукачественного" расчета вклада ориентационных процессов в поляризацию кристаллов, определяемую при диэлектрических измерениях, и в поляризацию, связанную с Δn кристалла.

В /86,87/ установлена еще одна особенность для монокристаллов *PMN* - уменьшение интегрального рассеяния света при повышении температуры от комнатной вплоть до 360°C ; лишь выше этой температуры уменьшение прекращается. Для оценки размеров (зависящих от температуры) рассеивающих областей, предполагая их сферичность, была применена теория Релея-Ганса. При 120°C средний радиус составлял $\approx 4000 \text{ \AA}$, что согласуется с имеющимися представлениями о величине полярных областей (разд. I.2.I). Предполагая, что число мелких СЭ-областей максимально при T_M , рассеянием света можно также объяснить наблюдаемое в /88/ увеличение коэффициента поглощения света в районе T_M в монокристаллах *PMN*. Скачка или изменения наклона в температурной зависимости ширины запрещенной зоны при T_M не обнаружено /88/.

ЭО-свойства весьма подробно изучены также для ряда других (кроме *PMN*, *PMT*) СЭ-кристаллов с РФП, например, БСН /89,90/,

PZN /85,91,103/, *PZN-PbTiO₃* /92/. Из перечисленных статей следует выделить недавно опубликованную работу /103/, в которой установлена температурная зависимость коэффициента M_{44} для *PZN*. По сравнению с результатами полученными для *PMN* /28/ и *PMT* /29/ здесь имеет место противоположная тенденция – с увеличением температуры выше T_M , M_{44} уменьшается. Согласно введенной в /103/ модели такая зависимость объясняется вкладом полярных микрообластей (включений), имеющих место при $T > T_M$. Изменение $\Delta n(E)$ представляется результатом суперпозиции линейного и квадратичного ЭО-эффектов

$$\Delta n = [1 - Y(T)] \cdot n^3 / 2 \cdot (r_{33} - r_{13}) E + Y(T) \cdot n^3 / 2 \cdot M_{44} \cdot P_{\text{инд}}^2, \quad (I-23)$$

где $Y(T)$ – нормированный объем параэлектрической фазы.

Исключая расчетным путем вклад полярных микрообластей, получается значение истинного (от температуры не зависящего) коэффициента $M_{44} \approx 0,0055 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ (при $\lambda = 632,8 \text{ нм}$). Величина $Y(T)$ равна $\approx 0,5$ при $T_M = 140^\circ\text{C}$, и $\approx 0,98$ при 200°C . Модель /103/ объясняет и противоположную температурную зависимость коэффициентов M_{ij} , полученную в /28,29/ для *PMN* и *PMT*. Линейный ЭО-коэффициент для *PMN* /23,28,30/ в несколько раз меньше коэффициента для *PZN* (см. табл. I-I). Следовательно, вклад первого члена в выражение (I-23) намного меньше в случае *PMN*, и основную роль играет второй член.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) для монокристаллов *PMN* исследовались в /27,78,93,94/, а спектры инфракрасного (ИК) пропускания – в /27,93,94/. Даже при 100°C в отсутствие E наблюдался интенсивный КР-спектр первого порядка /93/, где предполагается, что это вызвано нарушением трансляционной и инверсионной симметрии. Широкая нерезонансная полоса, которая исчезает при понижении T до -196°C связывается с проявлением сверх-

затухающей (или передемпфированной) фононной моды симметрии A_{1TO} . А.А.Карамян /94/ в ИК-спектрах обнаружил подобное низкочастотное колебание $\omega_{TO} = 12 \text{ см}^{-1}$ с большой константой затухания. В /94/ как и в /79/ установлено аномально большое значение разности $\epsilon(0) - \epsilon_{\infty}$, что объясняется особыми релаксационными свойствами *PMN*. Значительная разница в частотах ω_{LO} и ω_{TO} указывает на ионный тип связей в исследуемом кристалле. Температурная зависимость КР-спектров исследована и для БСН /95/ - выявлен ряд низкочастотных линий, обусловленных A_{1TO} колебаниями решетки.

Г.А.Смоленским и др. /96/ исследовано поведение акустических фононов (Мандельштам-бриллиеновское рассеяние света) в *PMN*. Из выполнения условия Коши в широком интервале температур делается вывод, что переходу в полярную фазу предшествует область, в которой наблюдается равновесное взаимодействие между дальнедействующими силами отталкивания и короткодействующими восстанавливающими силами. Указывается, что дисперсия скорости акустических фононов может быть связана с их взаимодействием со сверхзатухающей оптической мягкой модой /93,94/.

1.3. Электрооптические и оптические свойства, прозрачной сегнетокерамики.

Впервые оптические и ЭО-свойства сегнетокерамики исследовались для состава ЦТСЛ /1,2,104-108/. Результаты исследований приведены на рис.1.1. В области ABC фазовой диаграммы характерен эффект "ЭО-памяти"; область *BDEC* включает в себя высококоэрцитивные композиции, обладающие линейным ЭО-эффектом. Большой интерес как для исследования, так и применения (см.разд.6.1,6.2) составляет керамика, обладающая квадратичным ЭО-эффектом (область *EFGH*).

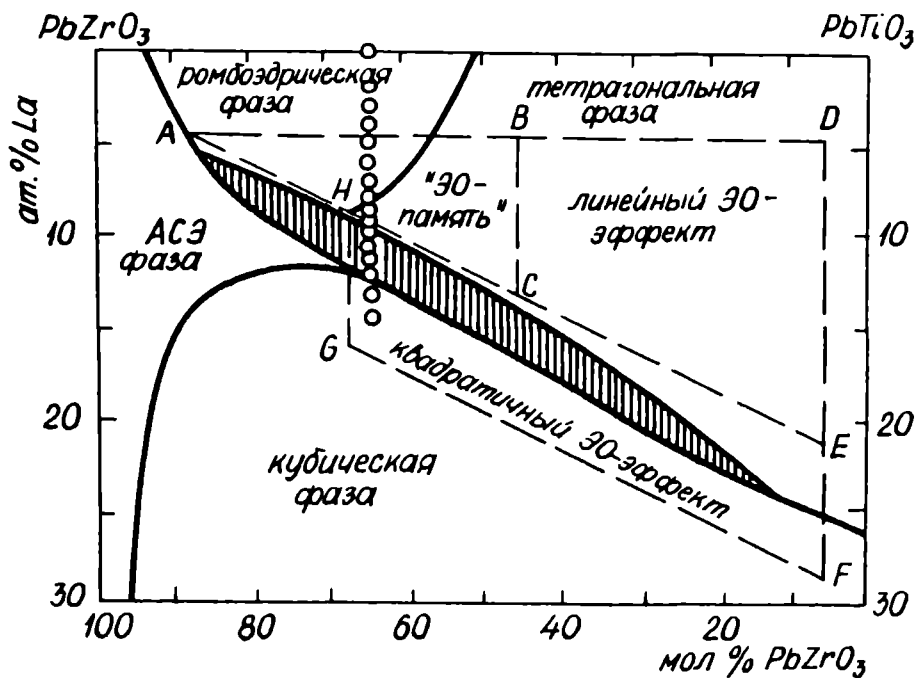


Рис. I-I. Фазовая диаграмма системы ЦТСЛ /I04/ ; $T=20^{\circ}\text{C}$.
Кружками отмечены исследованные в настоящей работе составы.

В пластинках ЭОСК (размер зерен $< 2\text{мкм}$) в результате электрической поляризации (иногда также смещающей деформации /I09/) создается текстура, которая имеет симметрию $\infty \cdot m$. Такая пластина подобна одноосному кристаллу (в случае ЦТСЛ - отрицательному) с оптической осью, ориентированной вдоль направления поляризации и эффективным двупреломлением $\overline{\Delta n} = |\overline{n_e} - n_o|$, зависящим от величины поляризации (эффект электрически управляемого двупреломления).

Другой фундаментальный эффект в ЭОСК - электрически управляемое рассеяние - преобладает в крупнозернистом материале (размер зерен $> 2\text{мкм}$) /I-II, I04-I06, I08, I87/.

Наиболее изученными составами из системы ЦТСЛ является ряд X/65/35 (особенно 6-II/65/35) /I-II, I04-I06, I08, I10, I11/ - ком-

позиции в области морфотропной фазовой границы между ромбоэдрической (P) и тетрагональной (T) фазами (см. рис. I-I). Данные керамические образцы совмещают в себя хорошую оптическую прозрачность и сильный ЭО-эффект.

Поперечный эффект ЭО-памяти" заключается в зависимости $\Delta\bar{n}$ от величины и ориентации остаточной поляризации ($P_{ост}$) в керамической пластинке

$$\Delta\bar{n}(P, E) = \Delta\bar{n}(P_{ост}, 0) \quad (I-24)$$

В выражении (I-24) подразумевается 1) пропорциональность истинному Δn каждого домена, 2) учет усреднения Δn по всем ориентациям доменов в соответствующем состоянии поляризации.

В /II2/ сообщается, что эффективный линейный ЭО-коэффициент \bar{r} очень чувствителен к технологии изготовления образцов (для отдельных экземпляров разброс на 40%). Нет совпадения значений \bar{r} и с ранее полученными данными, например, для ЦТСЛ 8/65/35 при $\lambda = 630$ нм $\bar{r} = 7,9 \cdot 10^{-10}$ м/В /II2/ и $6,12 \cdot 10^{-10}$ м/В /I04/. В /II2, I26/ приводятся также температурные и дисперсионные (в пределах 450-700 нм) зависимости коэффициентов \bar{r} , \bar{R} и полу-волнового напряжения $U_{\lambda/2}$ для ЦТСЛ 8/65/35. Уместно добавить, что технология получения влияет и на другие параметры ЭОСК. Например, материал (ЦТСЛ $\lambda/65/35$, где $\lambda \approx 8$), полученный горячим прессованием из химически соосажденного сырья, при длине импульса $t = 70$ нс характеризуется большими значениями контрастности - 22,6 дБ, чем керамика на основе сырья, полученного по методу смешения окисей - 15 дБ /II3/.

Поперечный линейный ЭО-эффект в предварительно поляризованной ЭОСК можно записать следующим выражением

$$\Delta\bar{n}(P, E) = \Delta\bar{n}(P_{ост}, 0) \pm \kappa_L E, \quad (I-25)$$

где κ_L - нормированный коэффициент пропорциональности, завися-

щий от исследуемой композиции, условий технологии получения материала и условий эксперимента. Линейный эффект является истинным ЭО-свойством материала, т.е. изменение $\Delta\bar{n}$ обусловлено усреднением линейного ЭО-эффекта в каждом домене. Ориентационные процессы доменов имеют место только в начальной стадии эксперимента - при поляризации керамики и, разумеется, при реполяризации. Для сравнения ЭО-эффекта в ЭОСК и в монокристаллах (см. табл. I-I), удобно пользоваться эффективным поперечным линейным ЭО-коэффициентом \bar{r}

$$\Delta\bar{n} = - \frac{1}{2} n^3 \bar{r} E \quad (I-26)$$

Для ЭОСК значения r относительно высоки и уступают лишь монокристаллам PZN и $(Sr_{0,75} Ba_{0,25})Nb_2O_6$

Поперечный квадратичный ЭО-эффект в ЭОСК имеет очевидную аналогию с ЭО-эффектом в монокристаллах с РП (см. разд. I.2.2), т.е. наряду с истинным ЭО-эффектом под воздействием поля происходит также "зарождение" и реполяризация полярных областей. В качестве количественной меры эффекта используются эффективные ЭО-коэффициенты \bar{R} и \bar{M}

$$\Delta\bar{n} = - \frac{1}{2} n^3 \bar{R} E^2, \quad (I-27)$$

$$\Delta\bar{n} = - \frac{1}{2} n^3 \bar{M} P^2 \quad (I-28)$$

Применив выражение

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1) E \approx \epsilon_0 \epsilon E \quad (I-29)$$

получаем

$$\Delta\bar{n} \approx - \frac{1}{2} n^3 \bar{M} (\epsilon_0 \epsilon E)^2, \quad (I-30)$$

откуда имеем зависимость между ЭО-коэффициентами \bar{M} и \bar{R}

$$\bar{M} \approx \bar{R} / \epsilon_0^2 \epsilon^2. \quad (I-31)$$

Таблица I-I

Значения линейных ЭО-коэффициентов r^* для
некоторых сегнетоэлектрических материалов

м а т е р и а л		$r \cdot 10^{10}$, м/В	литера- тура
монокристалл	$LiNbO_3$	0,17	/104/
"	$LiTaO_3$	0,22	/104/
"	KD_2PO_4	0,52	/104/
"	$(Sr_{0,5} \cdot Ba_{0,5})Nb_2O_6$	2,10	/104/
"	$(Sr_{0,75} \cdot Ba_{0,25})Nb_2O_6$	14,00	/104/
"	<i>PMN</i>	1,2	/28/
"	<i>PZN</i>	7,0	/103/
сегнетокерамика	ЦТСЛ 8/40/60	1,02	/104/
"	ЦТСЛ 12/40/60	1,4	/107/
"	ЦТСЛ 12/40/60	1,10; 1,36	/106/
"	ЦТСЛ 12/40/60	2,0	/112/
"	ГТСЛ 8/40/60	1,68	/114/
"	ЦТСЛ 7/62/38	4,43	/104/
"	ЦТСЛ 8/65/35	6,12	/104/
"	ЦТСЛ 8/65/35	7,9	/112/
"	<i>PLN</i> ZT 8/65/35	4,21	/115/
"	<i>PLN</i> ZT 13/65/35	7,08	/115/
"	<i>PBLN</i> 3/60/40	7,45	/116/
"	<i>PBLN</i> 4/60/40	6,66	/116/

*) Для керамик приводятся значения эффективных коэффициентов \bar{r} .

В табл. I-2 проведено сравнение квадратичных ЭО-коэффициентов для некоторых монокристаллов и керамик. Следует отметить, что коэффициенты \bar{M} для керамики ЦТСЛ, как и для монокристаллов, содержащих свинец, на порядок меньше, чем для составов, не содержащих свинец (см. также разд. I.2.2).

Задачи исследования ЭОСК во многих случаях подчиняются прикладным аспектам. Так в ряде работ, например, /I13, I20-I22/ временные зависимости ЭО-эффекта (установление процесса) задаются в координатах длительности управляющих импульсов и контрастности, что, конечно, полностью не отражает физическую природу эффекта.

Вольфрамом /I23/ исследовались особенности переключения образцов ЦТСЛ 9/65/35. Последние брались в форме диска диаметром 23 мм и толщиной $d = 250$ мкм с напыленными *Cr-Au*-электродами гребенчатого типа. Для достижения заданного уровня пропускания (или $\Delta\bar{n}$) изменялась длительность t и амплитуда E импульсов. Найдена экспоненциальная зависимость $t = t_{\infty} \cdot e^{\alpha/E}$, где, например, для $\Delta\bar{n} = 7,12 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 86,8$ кВ/см ($\lambda = 633$ нм) соответствует $E \approx 8$ кВ/см при 10 мкс. Другой интересный результат - время релаксации t_p (ширина заднего фронта) оптического импульса при выключении зависит от t . За t_p здесь принимается время, за которое интенсивность I проходящего через образец света меняется от 100% ("открытое" состояние) до 10%. При этом на кривой релаксации можно выделить быстрый (около 10 мкс; I меняется от 100 до 30 %) и медленный (190 мкс; I меняется от 30 до 10%) компонент. Вероятными механизмами, лежащими в основе этих явлений, автор выдвигает линейный ЭО-эффект и ориентационную поляризацию, соответственно. Одной из возможностей увеличения быстродействия СК-модуляторов света вышеупомянутого типа является подбор более оптимального состава (а также технологии изготовления) ЭОСК. Эта

Таблица I-2

Значения квадратичных ЭО-коэффициентов *)
для некоторых сегнетоэлектрических материалов

м а т е р и а л		$(R_{11} - R_{12}) \cdot 10^{16}, \text{м}^2/\text{В}^2$	$(M_{11} - M_{12}), \text{м}^4/\text{Кл}^2$	лите- рату- ра
монокристалл	$BaTiO_3$	-	0,12	/26/
"-	$LiNbO_3$	-	0,12	/26/
"-	$(Ba_{0,5} \cdot Sr_{0,5})Nb_2O_6$	-	0,13	/26/
"-	$K(Ta_{0,65} \cdot Nb_{0,35})O_3$	5,3	0,16	/105/
"-	<i>PMN</i>	1,4	0,015	/23,28, 84,85/
"-	<i>PMT</i>	0,048	0,012	/29/
"-	<i>PZN</i>	-	0,011	/92/
сегнетокерамика	ЦТСЛ 9/65/35	3,83	-	/117/
"-	ЦТСЛ 9/65/35	9,12	0,018	/105/
"-	ЦТСЛ 9/65/35	8,08	-	/106/
"-	ЦТСЛ 9/65/35	1,7	-	/118/
"-	ЦТСЛ 9/65/35	-	0,016	/119/
"-	ЦТСЛ 10/65/35	1,07	0,010	/105/
"-	ЦТСЛ 10/65/35	0,803	-	/117/
"-	ЦТСЛ 11/65/35	0,60	0,014	/105/
"-	ЦТСЛ 11/65/35	0,324	-	/117/
"-	ГТСЛ 9/65/35	2,60	-	/114/
"-	ГТСЛ 10/65/35	1,80	-	/114/
"-	<i>PLNZT</i> 15/65/35	5,77	-	/115/
"-	<i>PBLN</i> 8/60/40	2,09	-	/116/
"-	<i>PBLN</i> 10/60/40	1,16	-	/116/

*) Для керамик приводятся значения эффективных коэффициентов \bar{R} и \bar{M} .

проблема в рамках системы ЦТСЛ рассматривается Киркби /124/ и Харрисом, Катченом /110/. В последней работе сообщаются результаты изучения электрических и ЭО-параметров керамики ЦТСЛ X/65/35 при X=8-10; шаг изменения концентрации лантана 0,2ат.%; диаметр образцов 38,1мм, $d=250$ мкм; использовалась гребенчатая система электродов из Cr-Au, ширина которых 76 мкм, а ширина зазора 1,0 мм. При помощи полуволнового напряжения $U_{\lambda/2}$ образцы приводились в "открытое" состояние (оптическая плотность $D = 0,89$; $I \approx 13\%$), потом через сопротивление в 1 кОм разряжались до состояния "закрыто" ($D = 4,5$; $I = 0,003\%$); процесс контролировался осциллографом. Была получена сильно выраженная зависимость формы оптического сигнала от состава ЭОСК. Минимальное время переключения оптического затвора из ЦТСЛ 10/65/35 25мкс (до $D = 3$) для используемых в работе образцов оказалось значительно больше по сравнению со скоростью оптического отклика для единичного модулятора (0,2мм x 51мм) - 3-5мкс /125/. В /110/ приводятся также концентрационные зависимости $U_{\lambda/2}$ (для $\lambda = 5000 \text{ \AA}$) в квазистатическом режиме. $U_{\lambda/2}$ составляет 300,600 и 1200 В для составов с X=8;9;10, соответственно. Для этих же составов исследована зависимость $U_{\lambda/2}(T)$; для ЦТСЛ 9/65/35 $U_{\lambda/2}$ в интервале $-40 - +80^\circ\text{C}$ увеличивается примерно в два раза (от 530 до 1020 В).

В /102/ для керамики ЦТСЛ с РОН (в частности для ЦТСЛ 8/65/35) установлен электрострикционнооптический эффект, т.е. при частоте электрострикционного резонанса обнаружено резкое увеличение пропускания системы поляризатор-образец-анализатор.

Более подробно поперечный ЭО-эффект, а также продольный ЭО-эффект, управляемое рассеяние света, фоторефракция и др. ЭО-свойства ЭОСК анализировались в /7,11/; представление о воз-

возможностях создания и основных параметрах устройств на основе ЭОСК дается в разд. I.5 (табл. I-3).

Прозрачная ЭОСК характеризуется широкой спектральной областью пропускания. Край фундаментального поглощения находится в районе 0,35–0,37 мкм; в близкой инфракрасной области кривая светопропускания выходит на плато ($\lambda = 3-5,5$ мкм), достигая $T = 65-75\%$ для образцов толщиной 100–500 мкм. При $\lambda \approx 6$ мкм начинается весьма плавное уменьшение светопропускания до нулевых значений (около 12–13 мкм). Наибольшей прозрачностью ЭОСК характеризуется при $T > T_D$, т.к. в этом случае отсутствует искажение кристаллической решетки, а следовательно, отсутствует и градиент n на границах доменов и зерен. Последний имеет место в сегнетофазе (в электрически поляризованном (ЭП) состоянии), в результате чего вызывается рассеяние света в ЭОСК, уменьшающее светопропускание образцов. Высказанная мысль подтверждается, например, работой /127/, в которой для керамики ЦТСЛ X/Y/I-У ($2,25 < X < 7,80$; $70 < Y < 91,3$) установлено линейное уменьшение светопропускания с увеличением искажения тетрагональной решетки.

Светопропускание керамических пластинок в видимой области длин волн можно увеличить вплоть до значений 95–98% путем применения просветляющих покрытий (см., например, /2, 128–130).

Киркби в /131/ исследовал спектральную зависимость коэффициента преломления n и коэффициента поглощения α ($\lambda = 400-700$ нм) для ЦТСЛ X/65/35 ($X=0-II$). Результаты проанализированы на основе теории ДиДоменико–Уэмпла /24/.

Зависимость $n(T)$ для ЦТСЛ 8/65/35 рассмотрена в /78/. Показано, что n слабо меняется с изменением температуры (от 2,51 до 2,54 при изменении T от 20 до 600⁰С), и в области ФП не про-

являются аномалии в поведении $n(T)$, характерные в общем случае для сегнетоэлектриков. Аналогичный результат получен в /132/: n определяется по методу измерения угла Брюстера (в /78/ использовался метод минимального отклонения, т.е. измерения выполнялись на керамической призме соответствующих геометрических размеров). В /78,132/ обнаружено отступление кривой $n(T)$ от линейного закона (уменьшение значений n) вплоть до температуры 300°C , т.е. примерно на 150° выше T_M . Последнее свидетельствует о наличии поляризованных микрообластей в материале в вышеупомянутом интервале выше T_M .*)

Лурио и Бернс /133/ изучали КР- и ИК-спектры для керамики состава ЦТСЛ. Мода колебаний, ответственная за температурную зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости не обнаружена. Авторы полагают ее существование ниже 65 см^{-1} .

Г.4. Особенности фазовых переходов в сегнетокерамике цирконата-титаната свинца, модифицированной лантаном.

Проанализированные в предыдущем разделе ЭО- и оптические характеристики, а также и другие физические свойства ЭОСК сильно и принципиально зависят от фазовой структуры материала. Это убедительно показано, например, в /2,104,110,111,114,119,127,134-142/ на основе экспериментальных исследований. Составы, характеризующиеся квадратичным ЭО-эффектом ($X \gg 9$), а также с $6 \leq X \leq 9$

*) Отклонение $n(T)$ от линейной зависимости до $T \approx T_M + 150^{\circ}\text{C}$ обнаружено и для монокристаллов BaTiO_3 /204/, что объясняется тепловыми флуктуациями P_3 . Однако абсолютное отклонение n (экстраполируя к $T=T_M$) здесь не столько выражено (около 0,002) по сравнению с ЦТСЛ (около 0,01 /78,132/) и PMN ($\approx 0,02$ /78/).

в термически деполяризованном (ТД) состоянии, находятся в "псевдосегнетоэлектрическом" (терминология /136/) состоянии. Вещество обладает некубической поляризованной структурой, однако P_s настолько мала, что в отсутствие внешних управляющих полей домены не образуются. Под воздействием E материал переходит в полиморфное состояние, в котором структура отдельного зерна керамики зависит от его ориентации относительно направления поля. Карл и Гейзен определили состояние керамики, обладающей узкой петлей диэлектрического гистерезиса (область $EFGH$ фазовой диаграммы - рис. I-I), термином "квазисегнетоэлектрическое" /119/. Данное состояние обуславливается существованием в интервале между T_M и T_{II} полярных микрообластей, размеры которых меньше длины световой волны (ближний порядок поляризации). Электрическое поле вызывает переход в макроскопическое СЭ-состояние (дальний порядок поляризации), которое, однако, не устойчиво в нулевом поле при $T > T_{II}$. При уменьшении температуры $T < T_{II}$ ($E=0$) можно получить "переохлажденный" ближний порядок, который в данном случае необратимо преобразовывается в дальний порядок после воздействия E . Аналогичная концепция (ближнего и дальнего порядка) отражена в /143, 144/.

Смитом /145/ на основе исследования состава ЦТСЛ 7/65/35 предлагается следующая модель. Структурный переход при поляризации в отдельных зернах действительно имеет место, но в отличие от /136/ - лишь в одну "вторичную" фазу (в данном случае - тетрагональную), заключенную в матрицу "первой" (здесь - ромбоэдрической) фазы. Количество "вторичной" фазы зависит от величины $P_{ост}$ и имеет максимальное значение в электрически деполяризованном (ЭД) состоянии (при $P_{ост}=0$). Установленное уменьшение объема образцов в ЭП-состоянии по сравнению с ТД-состоянием объясняется увеличением количества **T**-фазы, характеризующейся меньшим

объемом элементарной ячейки по сравнению с P -структурой.

Кивом и др. изучались составы ЦТСЛ 8/65/35 и ЦТСЛ 9/65/35 /146/. Исследовался ряд параметров: $P(T)$, $R(T)$ под полем смещения (до 10 кВ/см), петли гистерезиса, $\epsilon(T)$ для образцов в ТД-, ОП- и ЭД-состояниях, $\epsilon(T)$ под смещающим полем (10 кВ/см), рассеяние света в зависимости от E и T ; проводился дифференциальный термический анализ. Полученные результаты интерпретированы на основе двухфазной модели. Фаза α является оптически изотропной, обладает линейными диэлектрическими и упругими свойствами, фаза β - двупреломляющая, сегнетоэлектрическая, сегнетоэластическая. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ осуществляется при наложении E или механического напряжения, после чего фаза β является стабильной в области температур ниже T_{Π} (последняя для соответствующих составов намного ниже T_M , например, для ЦТСЛ 8/65/35 $T_{\Pi} = 55^{\circ}\text{C}$, $T_M \approx 100^{\circ}\text{C}$). При $T > T_{\Pi}$ образец возвращается в α -фазу сразу после окончания внешнего воздействия. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ для поляризованного образца осуществляется при $T = T_{\Pi}$. С целью уточнения симметрии фаз α и β были проведены тщательные рентгенографические и оптические (на поляризационном микроскопе) исследования тонких шлифов (2-10 мкм) образцов ЦТСЛ $X/65/35$ ($0 \leq X \leq 10$), а также отдельных образцов с измененным соотношением Zr/Ti /139,147/. Установлено, что фаза α во всех случаях (независимо от симметрии полярной фазы β , в которую она переходит в соответствующих условиях) является кубической (K). С другой стороны, симметрия фазы β также является четко однозначной (не являющейся полиморфной, в отличие от /136,145/). Она зависит от состава ЭОСК: для $X \leq 7$ β -фаза является ромбоэдрической, для $7,5 \leq X \leq 8$ - орторомбической (O) (или моноклинной), подобно $BaTiO_3$ в интервале $-90 - 0^{\circ}\text{C}$), а, например, для состава ЦТСЛ 7,5/62/38 β -фаза имеет T -симметрию.

По мнению авторов особенностями O -фазы являются, во-первых, то, что она в отличие от других не может индуцироваться спонтанно, а только при помощи внешнего электрического поля, во-вторых, она характеризуется увеличенной ячейкой ($a = 5,777 \text{ \AA}$, $b = 5,794 \text{ \AA}$, $c = 4,074 \text{ \AA}$) с полярной осью в направлении (110) относительно исходной K -ячейки. Полностью не исключается возможность существования некоторой узкой пограничной области смешанных фаз, но считают, что полиморфизм не является типичным свойством ЦТСЛ.

В /148/ приводятся ЭО-коэффициенты \bar{M} для ЭОСК упомянутых симметрий: $\bar{M}_p = (2,02 \pm 0,13) \cdot 10^{-2} \text{ м}^4/\text{Кл}^2$, $\bar{M}_o = (1,66 \pm 0,17) \cdot 10^{-2} \text{ м}^4/\text{Кл}^2$, $\bar{M}_T = (1,13 \pm 0,20) \cdot 10^{-2} \text{ м}^4/\text{Кл}^2$; притом они не зависят от температуры. Последнее, по мнению Байе /148/ указывает на то, что при помощи поля выше T_{II} индуцируется та же полярная фаза, которая существует ниже этой температуры.

В /149/ ФП при $T_{II} \approx 76^\circ\text{C}$ для предварительно поляризованных образцов ЦТСЛ 8/65/35 определялся как переход I рода, что согласуется, например, с /146/. Это подтверждается линейной зависимостью сдвига T_{II} от E и независимостью T_{II} от частоты. В /149/ показана также возможность оценки энергии перехода ($Q = 71 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$) и концентрации областей β -фазы (на основе диэлектрических измерений или данных о рассеянии света).

Практически всеми авторами (за отдельными исключениями /136/) обнаружено увеличение T_M и $\text{tg} \delta$ с увеличением частоты измерений (в диапазоне от нескольких Гц до нескольких МГц) /133, 136–138, 149, 150/.

В /137, 138/ в целях упрощения интерпретации результатов в качестве объекта исследований выбран менее сложный относительно фазового состава концентрационный ряд ЦТСЛ $X/55/45$ ($2 \leq X \leq 15$) – (T -симметрия). Установлено, что для всех композиций и при

всех частотах измерений в области T_M выполняется квадратичная зависимость (I-13). Для $T > T_M$ при больших X интервал выполнения (I-13) достигает 50° , для $T < T_M$ закон справедлив в области между T_M и T_{II} . В качестве причин размытого характера кривых $\epsilon(T)$ приводятся четыре фактора: 1) макроскопические неоднородности (технологического происхождения); 2) внутренние напряжения, вызываемые зернистой структурой СК^{*}; 3) микроскопические неоднородности (размером $50-1000 \text{ \AA}$); 4) механизмы поляризации релаксационной природы (ответственные за частотную зависимость). В случае ЦТСЛ определяющими являются последние два фактора. Под микроскопическими неоднородностями авторы /137,138/ склонны понимать флуктуации состава, полагая, что различные микрообласти имеют различные температуры ФП (модель Исупова-Кириллова - см. разд. I.2.1).

Интересно отметить, что в /137/ и в одной из последних работ Волтерса и др. /153/ в отличие от данных Кива /139,147,146/ сообщается, что в ЦТСЛ X/55/45 ($10,5 \leq X \leq 12,0$) как в ТД-, так и в ЭД-состояниях рентгенографически обнаружена одна и та же структура (тетрагональная) - у Кива в ТД-состоянии материал является кубическим. На основе результатов цикла диэлектрических измерений в /153/ выдвигается предположение, что в упомянутых составах происходит индуцированный ФП из начального антисегнетоэлектрического (АСЭ) в СЭ-состояние, при этом симметрия материала не меняется; она остается тетрагональной. "АСЭ-концепция" дискутировалась и ранее на основе изучения ЦТСЛ X/65/35 (см. например /119,136,141,142/, однако она противоречива и не достаточно

* Микроструктура является дополнительным фактором размытия ФП в керамике - см., напр., /66,151,152/, где сообщается о размытии $\epsilon(T)$, уменьшении $\epsilon_{\text{макс}}$, увеличении (или уменьшении) T_M с уменьшением размера зерен.

аргументирована.

Для объяснения свойств ЦТСЛ выдвинуто и несколько гипотетических моделей. Например, Симпсон и Кив /154/ свой подход основывают на идее о сегнетоэластической природе керамики ЦТСЛ, Мейтцлером в /155/ выдвигается обобщенная гипотеза для объяснения ФП в ЦТСЛ на основе представлений о протекании процессов кристаллографических сдвигов в материале. Подчеркивается, что подход к объяснению природы ФП в ЦТСЛ в этой работе отличается тем, что ведущая роль отводится именно упорядоченным дефектам структуры керамики, а не попытке описать ФП с позиций идеальной кристаллической решетки. Это оправдано, так как дефекты в ЦТСЛ действительно многочисленны (см., например, /156-158/). Здесь уместно также указать на интересную ориентированную структуру, обнаруженную в механически деформированных образцах ЦТСЛ 8/65/35 /179/, которую нельзя объяснить только доменным рисунком. При помощи обычного электронного микроскопа на пропускание в этом случае выявлена сверхструктура ориентированных сдвоенных слоев толщиной около 0,01 мкм. Предполагается, что эти слои являются прослойками дефектов.

Новые экспериментальные данные о флуктуирующих полярных областях в широком интервале температур выше T_D приведены Бурггграфом и Стенгером /82/. В частности, впервые это показано измерениями электромагнитного параметрического резонанса (использовался состав ЦТСЛ 12/55/45+0,25 ат.% Gd).

1.5. Наиболее известные составы прозрачных сегнетокерамик и основные используемые эффекты для создания оптоэлектронных устройств на основе ЦОСК

Кроме ЦТСЛ в виде прозрачной керамики получены и исследованы также ряд других составов. Отметим, например, ЦТС, модифициро-

аргументирована.

Для объяснения свойств ЦТСЛ выдвинуто и несколько гипотетических моделей. Например, Симпсон и Кив /154/ свой подход основывают на идее о сегнетоэластической природе керамики ЦТСЛ, Мейтцлером в /155/ выдвигается обобщенная гипотеза для объяснения ФП в ЦТСЛ на основе представлений о протекании процессов кристаллографических сдвигов в материале. Подчеркивается, что подход к объяснению природы ФП в ЦТСЛ в этой работе отличается тем, что ведущая роль отводится именно упорядоченным дефектам структуры керамики, а не попытке описать ФП с позиций идеальной кристаллической решетки. Это оправдано, так как дефекты в ЦТСЛ действительно многочисленны (см., например, /156-158/). Здесь уместно также указать на интересную ориентированную структуру, обнаруженную в механически деформированных образцах ЦТСЛ 8/65/35 /179/, которую нельзя объяснить только доменным рисунком. При помощи обычного электронного микроскопа на пропускание в этом случае выявлена сверхструктура ориентированных двойных слоев толщиной около 0,01 мкм. Предполагается, что эти слои являются прослойками дефектов.

Новые экспериментальные данные о флуктуирующих полярных областях в широком интервале температур выше T_D приведены Бурггграфом и Стенгером /82/. В частности, впервые это показано измерениями электромагнитного параметрического резонанса (использовался состав ЦТСЛ 12/55/45+0,25 ат.% Gd).

1.5. Наиболее известные составы прозрачных сегнетокерамик и основные используемые эффекты для создания оптоэлектронных устройств на основе ЦОСК

Кроме ЦТСЛ в виде прозрачной керамики получены и исследованы также ряд других составов. Отметим, например, ЦТС, модифициро-

ванный Ba и Sr *) /159/, $Pb(La,Nb)O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ (PLNЗТ) /115/, ГТСЛ (гафнат-титанат свинца, модифицированный лантаном) /114/, составы по общей схеме $(Pb, R_A)(Zr, Ti, R_B)O_3$ *) /160/, $[Pb(La_{0,5}Li_{0,5})](Zr, Ti)O_3$ /161/, $[PLZТ][Pb, La](Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ /162/, $(Pb_{1-y}Ba_y)_{1-x}La_xNb_{2-x/5}O_6$ (PBLN) /116, 163/, $(Sr_{1-x}Ca_x)[(Li_{1/4}Nb_{3/4})_{1-y}Ti_y]O_3$ *) /164/. Видно, что наряду с керамикой ЦТС заметное место среди перечисленных составов занимает ниобатная керамика.

Возможности создания и основные параметры перспективных устройств на основе ЭОСК обобщены в табл. I-3.

I.6. Заключение к обзору литературы и постановка задачи.

Возрастающими запросами современной оптоэлектроники обуславливается поиск новых материалов и физических эффектов для построения светомодулирующих устройств. Перспективной в этой связи является прозрачная сегнетокерамика.

Из приведенного выше краткого обзора работ по ЭОСК можно сделать следующие выводы :

I. При сопоставлении результатов исследований, полученных различными авторами для ЭОСК одного и того же состава обнаруживается заметный разброс величин физических характеристик. Например, для ЦТСЛ 8/65/35 T_M , полученная в работе /146/ - $90^{\circ}C$, в /150/ - $102-109^{\circ}C$, в /104/ - $110^{\circ}C$, в /180/ - $130^{\circ}C$. Другой пример - разные значения ЭО-коэффициентов \bar{r} и \bar{R} , представленные в табл. I-1 и I-2, соответственно. Причиной этих различий являются конкретная технология получения материала, микроструктура ЭОСК и предыстория образцов.

*) Для этих составов изучены пока только оптические свойства.

Таблица I-3

Возможности создания и основные параметры перспективных устройств на основе ЭОСК ж)

Используемый эффект	Способ адресации	П а р а м е т р ы у с т р о й с т в						Примечания	Литература
		Материал; ρ	U ; E ; d ; λ	Контрастность	L ; D ; j	Быстродействие, c	H ; η		
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Управляемое двуупреломление а) поперечный квадратичный эффект	Электрический, индивидуальный	ЦТСЛ 9/65/35; СО; ГП в δ_2 ; $\rho \approx 6$	$E=10$ $d=250$ $\lambda=633$	-	$D=23$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	защитные очки, фильтры	/I23/
-"	-"	ЦТСЛ 9,2/65/35; ХС; ГП	-	-	-	до 10^{-7}	-	единичный модулятор ($C=50$ пф)	/I24/

П р и м е ч а н и е. ρ - диаметр зерен (мкм); СО - сырье по методу смешения окисей; ХС - химически соосажденное сырье; ГП - горячее прессование; U - управляющее напряжение (В); E - напряженность электрического поля (кВ/см); d - толщина пластинки (мкм); λ - длина волны (мкм); КСР - квазистатический режим; L - разрешающая способность (лин/мм); D - апертура (мм); j - число элементов; H - оптическая эффективность (%); η - дифракционная эффективность (%); УТ - управляемый транспарант.

ж) Все устройства работают и параметры заданы при $T=20^{\circ}\text{C}$.

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-"	ЦТСЛ 8-10 /65/35; XC; ГП; $\rho \approx 9$	$U=300$ -1200; (КСР) $d=250$ $\lambda=500$	10^3 - $10^{4,5}$:1	$D=38,1$	до $2,5 \cdot 10^{-5}$	$H=13$	защитные очки, фильтры	/110/	
-"	ЦТСЛ 8/65/35; CO; ГП; $\rho \approx 2,5$	$U=200$ $d=200$ $\lambda=633$	1000: :1 (КСР)	$D=65$ единич- ная $D' \approx 100 \text{ мкм}$	10^{-5}	-	оптический затвор	/122/	
-"	ЦТСЛ 9/65/35;	$U=750$ (КСР) $d=250$	1000: :1	$D=50$	-	$H=20$	очки для сте- реовидения, спектральные фильтры	/130/	
-"	ЦТСЛ 9/65/35; XC; ГП В O_2	$U=100$ $\lambda=633$	100:1	$D=38$ $D'=2 \text{ мм} \times$ $\times 51 \text{ мкм}$ $j=256$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	линейный УТ; число циклов $> 10^{11}$	/117, 125, 167/	
-"	ЦТСЛ 8,8/65/35	$U=190$ $d=200$	80:1	$D=12 \times$ $\times 32$ $D'=6,5 \text{ мм}$ $\times 125 \text{ мкм}$ $j=100$	$3 \cdot 10^{-5}$	-	линейный УТ	/168/	
-"	ЦТСЛ 10/65/35; CO; ГП; $\rho \approx 2$	$U=160$ $d=150$ $\lambda=633$	200:1	$D=23$ $D'=150 \times$ $\times 150 \text{ мкм}$ $j=46$	10^{-5}	$H=28$	линейный УТ; число циклов $5 \cdot 10^{10}$	/169/	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
б) продольный квадратичный эффект	электрический, индивидуальный	ЦТСЛ 9,2/65/35	$U=400$ $d=200$ $\lambda=633$	30:1	$D=20 \times 10$	10^{-7}	-	широкоапертурный модулятор	/170/
	электрический, матричный	ЦТСЛ 9/65/35 СО; ГП; $\rho \approx 2$	$U=250$ $d=150$ $\lambda=633$	35:1 (КСР)	$D=10$ $j=32 \times 32$	-	$H=20$	УТ; "краевой" эффект	/171/
в) продольный эффект "ЭО-памяти"	"-"	ЦТСЛ 8/65/35; СО; ГП; $\rho \approx 2$	$U=50$ (КСР) $d=100$ $\lambda=633$	12:1 (КСР)	$D'=100 \times$ $\times 100$ мкм; $j=4 \times 4$	до $2 \cdot 10^{-6}$	$H=25$	УТ; "краевой" эффект	/172/
	"-"	"-"	$U=60$ (КСР) $d=100$ $\lambda=630$	58:1 (КСР)	-	-	$H=28$	УТ; Эффект асимметричной деформации	/172/
	"-"	ЦТСЛ 8/65/35 СО; ГП; $\rho \approx 2$	$U=170$ $d=100$ $\lambda=633$	10,5:1	$D=10$ $j=32 \times 32$	10^{-5}	-	УТ; "краевой" эффект	/171/
2. Управляемое рассеяние света (в керамике с "ЭО-памятью")	электрический, индивидуальный	ЦТСЛ 8/65/35; СО; ГП; $\rho=4-5$	$U=100$ $d=100$ $\lambda=550$	5:1	$D=1 \times 1$	10^{-4}	-	единичный модулятор	/173/

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	-"	ЦТСЛ 7/65/35; СО; ГП; ВО ₂ ; $\rho \approx 4$	$U=420$ $d=300$ $\lambda=633$	30:1	$D=3 \times 4$	10^{-5}	-	модулятор; устойчив к импульсам полувыворки	/123/
	-"	ЦТСЛ 7-8/65/35; ХС; ГП; в О ₂ $\rho \approx 5$	$U=200$ $d=200$ $\lambda=500$	3:1	$D=5$	10^{-5}	-	модулятор; имеется порог переключения	/174/
	электрический, матричный	ЦТСЛ 7,9/70/30; СО; ГП; в О ₂ $\rho \approx 12$	$U=140$ $d=200$ $\lambda=500$	шкала серых тонов-16 гра- даций	$D=40$ $j=30 \times 30$	15 кадров/сек	-	отображающее устройство; АСЭ-СЭ переход; имеется порог переключения	/175/
	оптический (СЭ-ФШ)	ЦТСЛ 7,6/70/30; СО; ГП; в "Fewsic" О ₂ ; $\rho \approx 10$	$U=120$ $d=200$ $\lambda=500$	100:1	$D=55$	10^{-1}	$H=80$	отображающее устройство; АСЭ-СЭ переход; керамика просветлена	/129/
3. Деполаризация рассеянного света (в керамике, обладающей квадратичным эффектом)	электрический, индивидуальный	ЦТСЛ 9/65/35; ХС; ГП; в О ₂ ; $\rho = 2-4$	$U=50-100$ $d=75$ $\lambda=633$	10-100:1	элементы, состоящие из 7 сегментов	$5 \cdot 10^{-5}$	$H=37$	отображающее устройство; число циклов $> 10^{11}$	/176/

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4. Фоторефракция (в керамике, обладающей квадратичным эффектом)	оптический, в присутствии E (поперечный режим)	ЦТСЛ 9/65/35; СО; изо- статичес- кое ГП	E=5 d=350 λ=488	10:1	D'=500 мкм; L=200	несколько ко секунд	η=20	среда для записи информации; чувствительность несколько Дж/см ²	/177/
5. Фотосегнетоэлектрический эффект а) в керамике с "ЭО-памятью"	оптический, в присутствии E (продольный режим)	ЦТСЛ 7/65/35; ХС; ГП; в О ₂ ρ ≈ 5	U=300- 350 d=200- 300 λ ≈ 365	100:1	L=40	~I	-	отображающее устройство; чувствительность 15-50 мДж/см ²	/3, 166, 178/
б) в керамике, обладающей квадратичным эффектом	(поперечный режим)	ЦТСЛ 9/65/35; ХС; ГП в О ₂	λ=365	-	L=60- 80	-	-	отображающее устройство; имеет "квaziпамять" (несколько дней)	/3, 166, 178/

2. Сравнительно односторонне и неполно (за исключением отдельных работ /2, I31, I33/ - см. разд. I.3) изучались оптические свойства ЭОСК. В большинстве случаев приводятся лишь спектральные кривые светопропускания.

3. Хотя исследованию ЭО-свойств посвящена большая часть всех известных работ, относящихся к этому материалу, поведение некоторых физических параметров еще требует дополнительного уточнения. Это относится к температурной зависимости двупреломления и рассеяния света, температурной и временной зависимостям ЭО-коэффициента \bar{M} . В большинстве публикаций, например, /II3, I20-I22/ динамика ЭО-эффекта (установление процесса) задается в координатах длительности управляющих импульсов и контрастности (технического параметра), что конечно полностью не отражает физическую природу эффекта.

4. Уже в одной из первых работ /I04/ по исследованию ЦТСЛ было установлено наличие размытого ^{ФП} в определенной области фазовой диаграммы. Однако микроскопический механизм и кинетика РФП еще далеко не выяснены, и не существует единого мнения по этому вопросу (см. разд. I.4).

5. Обращает на себя внимание относительно малое количество работ, содержащих комплексное исследование ЭОСК. В результатах соответствующих работ (например, /II9, I36, I37, I39, I49/) наблюдается наряду с принципиальными совпадениями и существенные расхождения (см. разд. I.4). Недостаток комплексных исследований сильно затрудняет количественное и однозначное сравнение различных физических параметров ЭОСК.

6. Среди исследований составов прозрачных сегнетокерамик до настоящего времени наилучшие результаты (как научные, так и прикладные) дало изучение системы ЦТСЛ. Тем не менее, ее нельзя считать идеальным материалом, многие параметры ЭОСК еще подле-

жат оптимизации путем поиска новых составов.

7. ЭОСК находится в стадии подготовки к промышленному производству. Следовательно, актуальной является работа по созданию действующих макетов светомодулирующих устройств, на основе которых должны быть показаны возможности и определены пределы применимости материала.

С учетом проведенного выше анализа был сформулирован круг проблем, подлежащих решению в настоящей работе. Основной задачей было выдвинуто экспериментальное комплексное исследование ЭО-свойств и особенностей структуры и фазовых переходов в прозрачной сегнетокерамике. Поставленная цель включает в себя следующие этапы :

- а) провести одновременное изучение ЭО- и диэлектрических характеристик ЭОСК и выявить температурные и временные зависимости ЭО-эффекта;
- б) определить связь особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ X/65/35;
- в) разработать качественную модель для описания РФП в керамике ЦТСЛ X/65/35;
- г) провести поиск и исследовать физические свойства новых композиций прозрачной сегнетокерамики (помимо ЦТСЛ);
- д) разработать макеты светомодулирующих устройств на основе прозрачной сегнетокерамики и исследовать их параметры.

Г Л А В А П

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Выбор изучаемых составов ЭОСК и методик исследования определялся задачами, поставленными в настоящей работе.

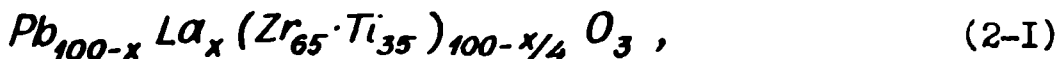
2.1. Технология изготовления прозрачной сегнетокерамики и подготовка образцов к исследованию

Прозрачная керамика изготовлялась методом горячего прессования (ГП) в воздушной атмосфере на оригинальной установке, описанной в /181/. Для синтеза исходных композиций (порошков) использовался метод смешения окисей (СО) *). Пути оптимизации технологии получения ЭОСК с целью улучшения ее оптического качества и ЭО-свойств описаны в ряде публикаций /9, 181, 184-186/ по тематике диссертации.

Основным объектом исследования настоящей работы являются сег-

*) ГП является "классическим" и наиболее отработанным методом получения высокоплотной керамики /182, 183/, в том числе ЭОСК (см., например, /104/). В последнее время предложен ряд модифицированных и новых технологических способов (например, ГП в кислороде или вакууме, изостатическое ГП, двухступенчатые методы, атмосферный синтез); для получения исходной композиции, в свою очередь, перспективными являются различные методы химического соосаждения из раствора. Обзорную информацию о технологии получения ЭОСК можно найти, например, в /2, 6, 8-11, 106, 187/, а также в табл. 1-3 (графа 3).

нетокерамические твердые растворы ЦТСЛ X/65/35, где $0 \leq X \leq 15$ ат.% лантана. Шихта рассчитывалась по формуле /104/



предполагающей компенсацию избыточного заряда La^{3+} образованием вакансий в подрешетке В перовскитной решетки ABO_3 . Исходные окиси (PbO , TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 марки "осч") взвешивались с точностью до 0,01г. Гомогенизация и измельчение высушенных до постоянного веса (при 200°C) компонентов, а затем и синтезированных материалов проводились в яшмовой шаровой мельнице в среде этилового спирта при соотношении масса:шары:спирт 1:1:0,6; длительность помола - 25 часов. Синтез твердого раствора проводился в преимущественной атмосфере PbO в плотно закрытом платиновом тигле, вставленном внутрь корундового тигля. Температура синтеза - 850°C при выдержке 2 часа; скорость подъема температуры - 250 град в час. При выборе технологического режима учитывались результаты дериватографического анализа (на приборе фирмы "Paulick"). С целью получения более однородного материала применялся повторный синтез при той же температуре и выдержке, что и первый. Синтезированный материал измельчался в яшмовой мельнице до размера частиц 0,4-0,6мкм. Холодная штамповка заготовок (диаметром 23мм, толщиной 4-6мм) для ГП проводилась при давлении 1000 кГ/см². Типичный режим горячего прессования - 1170°C /2 часа/ 300 кГ/см² (температура выдержки/ продолжительность выдержки/ максимальное давление).

Полученные керамические диски подвергались предварительной механической обработке и отжигу. Далее для двух-трех образцов из технологической партии определялись плотность и пористость, исследовалась микроструктура (на микроскопе МИН-8 при увеличении в 1425 раза), проводился рентгеновский фазовый анализ (на

дифрактометре ДРОН-2) и для каждого образца измерялись температурные зависимости ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ (при $f = 1$ кГц). Проведенный таким образом контроль качества исключал возможность попадания плохих (или не соответствующих заданному составу) образцов в цикл дальнейших исследований.

Плотность горячепрессованной керамики – 99,0–99,6 % от теоретической, средний размер зерен – около 2 мкм (рис.4-4).

Для исследования оптических и ЭО-свойств керамические диски шлифовались до толщины $d = 100\text{--}300$ мкм, поверхность пластинок полировалась до оптического качества (контроль производился по интерференционной картине на микроскопе). Внутренние механические напряжения в материале снимались отжигом при 800°C в течение 0,5 часов. Для изучения поперечного ЭО-эффекта на образцы методом напыления в вакууме наносились планарные совмещенные с обеих сторон хромосеребряные электроды (ширина зазора обычно 200–300 мкм). Примененные двухслойные электроды являются термически более стойкими по сравнению, например, с серебряными. В отдельных случаях для исследования продольного ЭО-эффекта использовались прозрачные электроды состава $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ (ITO) .

Изучение отдельных свойств ЦТСЛ X/65/35 было осуществлено также на образцах, полученных по обычной керамической технологии (температура отжига 1300°C при выдержке 1 час; размер зерен 3–4 мкм).

Оригинальная технология получения прозрачной сегнетокерамики $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5} \cdot \text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ приводится в Гл.У, специально посвященной этому материалу.

2.2. Методика изучения оптических свойств

С целью определения оптического качества исследуемых образцов для всех полированных керамических пластинок снимались кри-

вые светопропускания в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Использовались автоматические спектрофотометры "*Beckman Acta III*" или "*Specord*". Для одного-двух образцов из каждой технологической партии снимался также спектр пропускания в инфракрасной области - на автоматическом спектрофотометре *UR-20*.

Коэффициент преломления n и его температурная зависимость $n(T)$ определялись методом измерения угла Брюстера на установке, аналогичной описанной в [132]. Оптический термостат (погрешность стабилизации температуры в интервале 20-500°C - $\pm 0,5^\circ\text{C}$) вместе с образцом крепился на гониометр типа ГУР-4, в качестве источника света применялся *He-Ne* лазер ($\lambda = 632,8\text{nm}$). Интенсивность отраженного от образца луча света в зависимости от угла измерения регистрировалась при помощи фотоумножителя и автоматического самописца ЭШ-09; погрешность определения угла минимального сигнала $\pm 30''$. Погрешность определения n для ЦТСЛ и СНС составляла $\pm 0,002$.

Как величина светопропускания, так и ее спектральная характеристика существенно зависят от апертуры, в которой регистрируется выходящий из образца световой пучок (для приборов "*Beckman Acta III*", "*Specord*" апертура составляет 10-20°). Это связано с рассеянием света в ЭОСЖ, см., например [1,2,5-11]. Для получения однозначных результатов в настоящей работе для ряда образцов ЦТСЛ пропускание регистрировалось при помощи фотометрической сферы (апертура 180°) [188,189]. В этом случае величина пропускания света определяется главным образом поглощением. Коэффициенты поглощения (α) и отражения (R) образцов (толщина пластинок d - постоянная) рассчитывались с учетом многократного прохождения света из системы уравнений :

$$I/I_0 = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)},$$

$$R_2 = R [1 + I/I_0 \exp(-\alpha d)], \quad (2-2)$$

где I/I_0 - величина светопропускания, R_2 - экспериментально определяемый коэффициент отражения.

Светопропускание измерялось спектрометром CF-4 (фирма "Optica" Milano) с разрешением $1,6 \text{ нм} \cdot \text{мм}^{-1}$. Образец приклеивался к нагревателю, который помещался у входного окна фотометрической сферы. Температура в пределах от 20°C до 160°C стабилизировалась и измерялась с погрешностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

На тех же образцах методом сравнения при практически нормальном падении луча измерялся относительный коэффициент отражения R_2 . В качестве объекта для сравнения использовался кристаллический кварц. Спектры отражения снимались только при 20°C . Следовательно, для вычисления спектральной зависимости коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ (по формуле (2-2)) при более высокой температуре принималось, что $R(h\nu)$ существенно не меняется от температуры. Последнее основывается на экспериментально определенном незначительном (и монотонном) изменении $n(T)$ в исследуемых составах ЦТСЛ /78, 132/ и известном соотношении Френеля между коэффициентами R и n

$$R = (n-1)^2 / (n+1)^2 \quad (2-3)$$

2.3. Экспериментальная установка для одновременного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик

При изучении ЭО-свойств кристаллов обычно используется либо статический (под постоянным смещающим полем E), либо динамический

режим (в гармоническом поле $E(t)$) см., например, обзор основных принципов измерения ЭО-характеристик в /13/. Последний режим применяется для исследования частотных характеристик ЭО-коэффициентов. Однако, в сильных электрических полях имеет место неконтролируемый нагрев СЭ-образцов на высоких частотах. Поэтому более целесообразным является использование прямоугольных импульсов с малой скважностью и различной длительностью t для возбуждения ЭО-эффекта. Такой режим позволяет не только изучить динамику ЭО-эффекта, но и оценить быстродействие макетов светомодулирующих устройств. Следует учитывать и то обстоятельство, что в оптоэлектронике, в том числе в информационной технике, в основном применяется импульсное управление.

Для более точного определения ЭО-коэффициентов эффективное двупреломление $\overline{\Delta n}$ и поляризацию P необходимо измерить одновременно, поскольку свойства сегнетоэлектриков (особенно изучаемой в настоящей работе ЭОСК - см. Гл. III, IV, V) сильно зависят от предистории образцов. Поэтому и разработанная нами установка /190/ имеет два канала для одновременной регистрации изменений интенсивности света I и поляризации P , устанавливаемых под воздействием управляющих импульсов. Блок-схема установки приводится на рис. 2.1. Интервал длительностей ($10^{-6} - 10^2$ с) разбит на два диапазона, различающихся по технике генерации импульсов и способу регистрации P и I . В интервале длительностей от 1 мкс до 100 мс импульсы генерируются тиратронным генератором (ГИ-1), а в интервале от 0,1 с до 100 с - генератором релейного типа (ГИ-2) (рис. 2-1). Максимальная амплитуда генерируемых импульсов - 1000 В.

Схема выходного каскада генератора ГИ-1 позволяет получить биполярные импульсы с отдельно регулируемыми амплитудами положительного и отрицательного импульсов на нагрузке; частота сле-

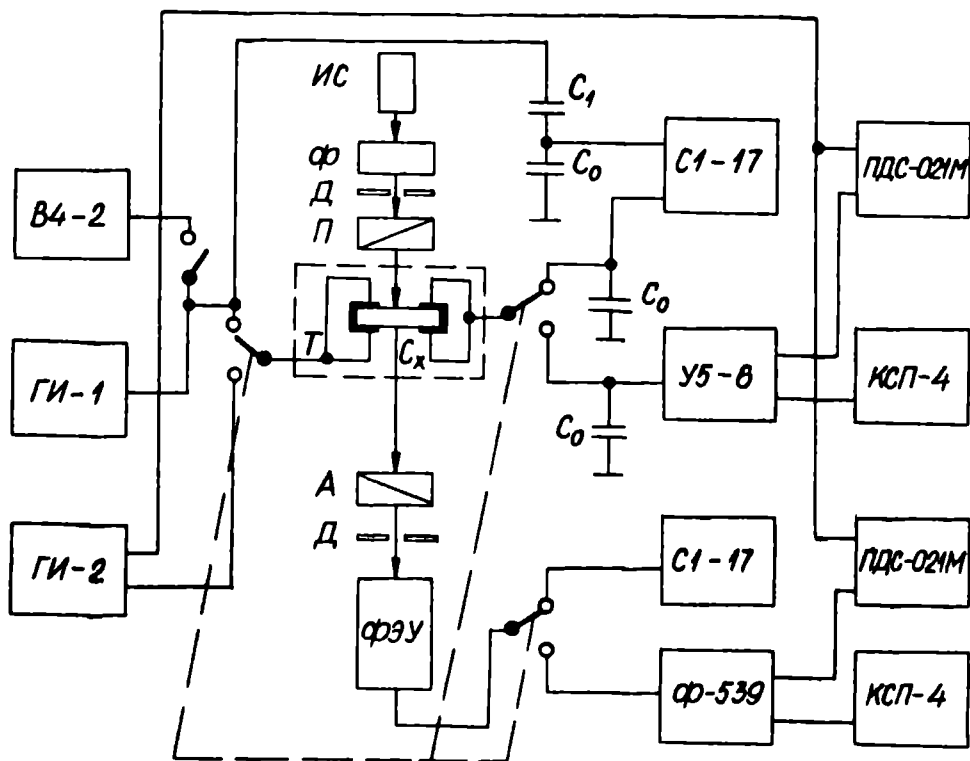


Рис.2-Г. Блок-схема установки для одновременного исследования ЭО- и диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков. ИС - источник света; Ф - интерференционный фильтр; Д - диафрагма; П - поляризатор; Т - криостат; А - анализатор; ГИ-1 - тиратронный генератор импульсов; ГИ-2 - релейный генератор импульсов; ФЭУ - фотоэлектронный умножитель; C_x - исследуемый образец; C_0 - эталонный конденсатор; C_I - образцовый конденсатор.

дования импульсов не более 30 Гц. Измерение амплитуды сигнала производится вольтметром типа В4-2, форма импульса контролируется осциллографом С1-17 (импульс поступает через образцовый конденсатор C_I).

Основу генератора ГИ-2 составляет ключевая схема, выполненная на тиристорах КУ-202Н. Для получения ступенчатого импульсного сигнала (квазистатического режима) применен резистивный делитель с шаговым искателем. В схеме генератора предусмотрена

раздельная регулировка положительных и отрицательных импульсов, что позволяет производить запись и стирание информации при макетировании светомодулирующих устройств. Плавно уменьшающийся биполярный импульсный сигнал используется для электрической деполаризации образцов.

Эффективное двупреломление $\Delta\bar{n}$ определялось поляризационно-оптическим методом /13/. Свет от источника ИС через интерференционный фильтр (или от лазера) проходит через систему поляризатор Π – образец C_x (при исследовании поперечного ЭО-эффекта поле в зазоре между электродами направлено под углом 45° относительно оси поляризатора) – анализатор A и попадает на фотоэлектронный умножитель ФЭУ. Образец C_x находится в оптическом вакуумном криостате T со стабилизированной температурой (точность стабилизации в интервале от -180 до 200°C составляет $\pm 0,01^\circ\text{C}$ в течение часа; относительная погрешность измерения температуры $\pm 0,01^\circ\text{C}$). Ток от ФЭУ регистрируется либо двухлучевым осциллографом СИ-17, либо при помощи усилителя Ф-539 самопишущим потенциометром ПДС-021М (или КСП-4) в зависимости от режима измерения (рис.2-1). Величина $\Delta\bar{n}$ рассчитывается при помощи соотношения

$$I^+ = I_0 \sin \frac{\pi \Delta\bar{n} d}{\lambda}, \quad (2-4)$$

где I^+ – интенсивность прошедшего света в скрещенных поляризаторах; $I_0 = I^+ + I'' - I_\phi$; I'' – интенсивность прошедшего света в параллельных поляризаторах, I_ϕ – фоновая интенсивность света, определяемая неоднородностью поликристаллического материала и рассеянием света в нем; d – толщина образца в направлении распространения светового луча; λ – длина волны излучения.

Поляризация P определяется по изменению напряжения U_0 на эталонном конденсаторе C_0 , включенном последовательно с образцом (схема Соьера-Тауэра) (см. рис.2-1):

$$\rho = \frac{C_0 U_0}{dl}, \quad (2-5)$$

где l - длина зазора между электродами.

Эффективные ЭО-коэффициенты \bar{r} , \bar{R} , \bar{M} рассчитывались по формулам (I-26), (I-27), (I-28), соответственно, а для нахождения коэффициента \bar{m} использовалось выражение

$$\Delta n = - \frac{1}{2} n^3 \bar{m} P. \quad (2-6)$$

Распределение электрического поля в тонкой керамической пластинке с планарными электродами отличается от однородного распределения поля в плоском конденсаторе. В настоящей работе для расчетов среднего значения интенсивности поля E в зазоре между электродами использовалась приближенная формула

$$E = \frac{1}{1 + \frac{\ln 4}{\pi} \cdot \frac{d}{a}} \cdot \frac{U}{a}, \quad (2-7)$$

полученная в [191]; U - напряжение, приложенное к планарным электродам, a - ширина зазора.

Методика и конкретный пример оценки ошибок экспериментальных результатов приводятся в Приложении I.

2.4. Методика комплексного изучения структуры и фазовых переходов в сегнетокерамике

Рентгеноструктурное исследование проведено на дифрактометре ДРОН-2. Применялась методика просчета дифракционных профилей по точкам с последующей обработкой данных по специальной вычислительной программе (обеспечивающей разложение сложного профиля дифракционной линии на составляющие) на ЭВМ [193]. Ошибка в определении межплоскостных расстояний оценивается величиной $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ Å, а моноклинного или ромбоэдрического угла - $\pm 0,01$ град. Температурные измерения в интервале 20-500°C проводились на спе-

циально сконструированной приставке к дифрактометру с точностью стабилизации температуры $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Образование доменной структуры на химически травленных образцах (а также микроструктура – на термически травленной керамике) изучались на просвечивающем электронном микроскопе УЭМВ-100к с помощью платино-угольных реплик. Образцы для экспериментов подготавливались по методике, аналогичной /180/. Увеличение достигало 75.000 раз, разрешающая способность микроскопа при исследовании конкретного объекта – около 0,01мкм.

Диэлектрическая проницаемость ϵ и потери $tg\delta$ измерялись на стандартных мостах переменного тока Е7-4, МЛЕ-1 и *SWM-2*, перекрывающих частотный диапазон 10^2 - 10^6 Гц.

Исследования диэлектрических свойств при высоком гидростатическом давлении (ГД) осуществлялись на установке, аналогичной /194/, со следующими основными параметрами: диапазон давлений до 15 кбар (точность определения давления не хуже 1%), погрешность стабилизации температуры образца в интервале 20 - 350°C – $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, погрешность измерения ϵ на частоте 10 кГц – не больше 1%.

Измерения $\epsilon(T)$ в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ) проводились при частоте порядка 10^{10} Гц с использованием метода резонанса короткозамкнутого отрезка передающей линии /195/ (температурный диапазон измерений распространялся до 750°C). Погрешность определения ϵ в парафазе – около 1%, погрешности рассчитываемых параметров для конкретного образца следующие: для постоянной Кюри-Вейсса C_W – не больше 1%, для температуры Кюри-Вейсса T_0 – ± 2 град, для ϵ_L (не зависящей от T части ϵ) – не более 5%.

Для определения упругих характеристик применялся модифицированный метод возбуждения и фиксирования спектра резонансных механических колебаний тонкого керамического диска с разрезными

электродами /71/. Температурные измерения (в интервале от -180° до 550°C с точностью стабилизации $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) осуществлялись при нулевом электрическом поле вплоть до температуры $T=T_M+70^{\circ}\text{C}$.

Для измерения деформации применялась установка с индуктивным датчиком, имеющая чувствительность 10^{-7} см на деление шкалы потенциометра ЭШ-09 /196/; погрешность измерения составляла 5%.

Тепловое расширение образцов (в интервале температур от -190° до 500°C при точности стабилизации $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$) определялось на механическом кварцевом dilatометре /70/; погрешность отсчета $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ см. Расширение измерялось вдоль длины образцов размером $4 \times 5 \times 23$ мм. Полученные данные подвергались математической обработке по методике /70/.

2.5. Отличительные особенности проводимых исследований

Важной особенностью настоящей работы является проведение комплексных (и по мере возможности одновременных) исследований структуры и физических свойств ЭОСК, причем не для отдельных образцов, а для концентрационного ряда СЭТР (конкретно, ЦТСЛ X/65/35). В центре нашего внимания находились свойства, которые раньше в ЦТСЛ либо вообще не изучались (например, ϵ при высоком гидростатическом давлении), либо были исследованы недостаточно (например, временные зависимости ЭО-эффекта, оптические свойства, тепловое расширение), либо изучены при неадекватной постановке эксперимента (например, определение параметров закона Кюри-Вейсса). Предполагается, что такой комплексный подход будет способствовать более наглядной интерпретации и глубокому пониманию исследуемых явлений, а также получению качественно новых данных, недоступных при использовании какого-либо одного экспериментального метода.

Разработанный при изучении ЦТСМ экспериментальный комплекс и приобретенный опыт применялся также для исследования скандата-ниобата свинца (СНС), впервые полученного нами в виде прозрачной сегнетокерамики. Этот опыт в случае СНС значительно повысил достоверность результатов и сделанных выводов. Последнее немаловажно, так как сравнение многих параметров прозрачной керамики СНС с литературными данными пока невозможно из-за отсутствия таких исследований.

Г Л А В А III

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ СОСТАВА ЦТСЛ X/65/35

3.1. Диэлектрические характеристики.

Результаты многократных измерений зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ от температуры для горячепрессованных (ГП) образцов ЦТСЛ X/65/35 ($0 \leq X \leq 13$) /181, 184-186, 197-199/ обобщены на рис. 3-1, 3-2. С увеличением концентрации лантана X темпе-

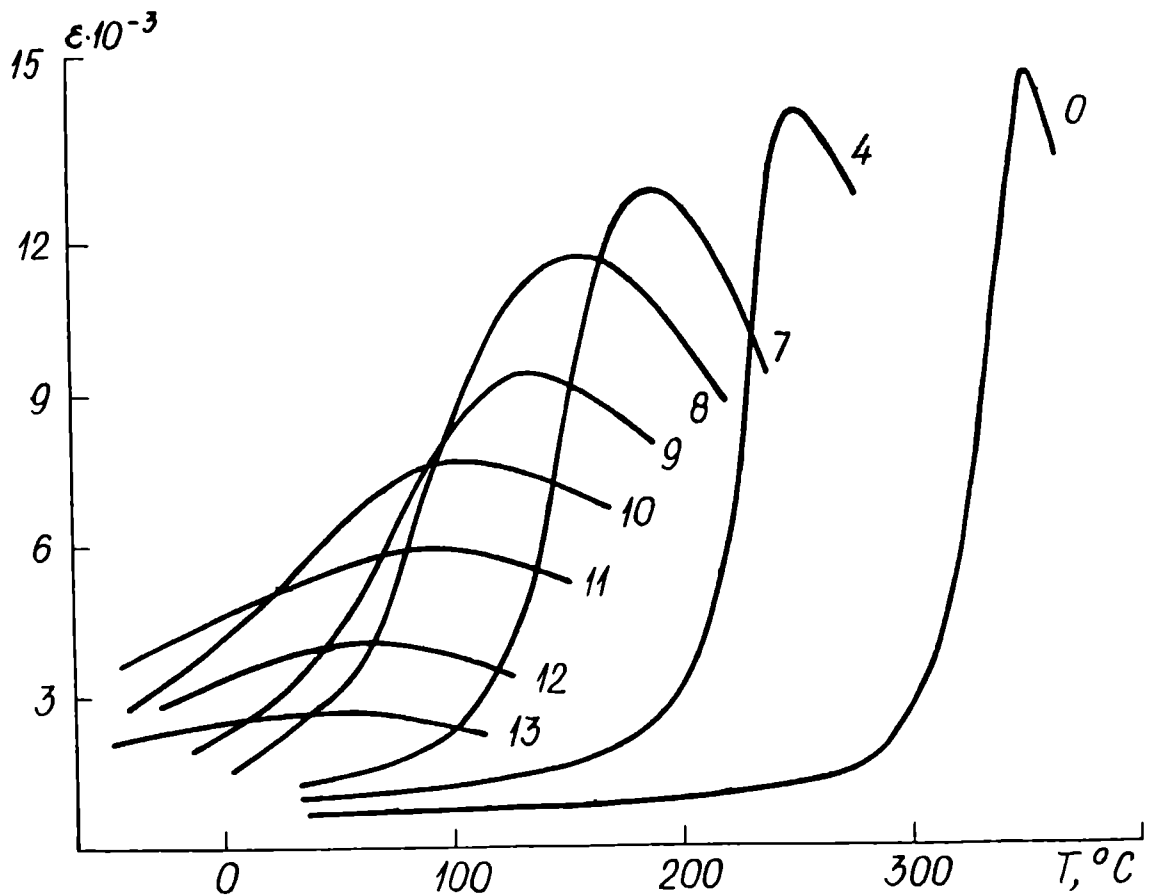


Рис. 3-1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры для ГП-образцов ЦТСЛ X/65/35. $f = 1 \text{ кГц}$. Цифрами обозначена концентрация лантана X в ат.%.

ратура максимума диэлектрической проницаемости T_M сильно и почти линейно уменьшается ($\approx 24,5$ град/ат.%). При $X > 4$ особенно для образцов с $X > 7$ имеет место одновременное уменьшение значений $\epsilon_{\text{макс}}$ и размытие максимума кривых $\epsilon(T)$.

Значения T_M для отдельных составов, а также для концентрационного ряда ЦТСЛ X/65/35 в целом, различаются для образцов, изученных в настоящей работе, и исследованных, например, Хартлингом и Лондом /104/ – ср. кривые на рис.3-2. Такая особенность влия-

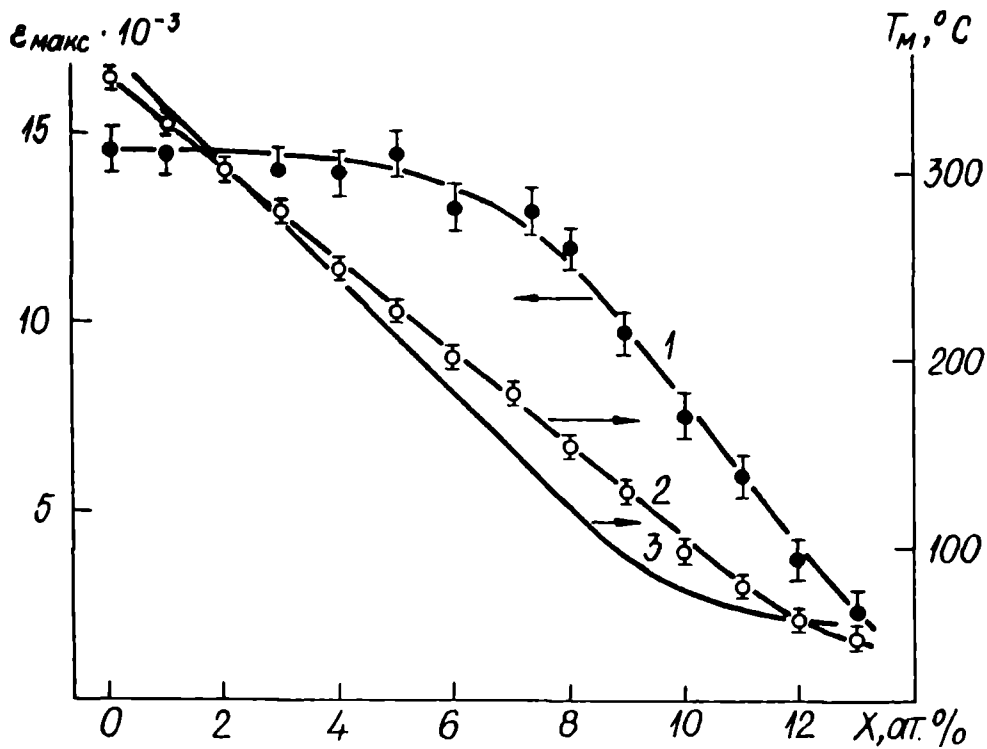


Рис.3-2. Концентрационные зависимости диэлектрических параметров ГП-керамики ЦТСЛ X/65/35.

1 – $\epsilon_{\text{макс}}(X)$; 2 – $T_M(X)$; 3 – $T_M(X)$ из работы /104/.
 $f = 1$ кГц.

ется и при сопоставлении результатов других публикаций /136, 146, 150, 180/. Первостепенной причиной этих различий являются отличающиеся конкретные технологические условия получения материала. Так, например, нами в цикле ранних исследований /184–186/ установлено, что T_M для керамики уменьшается с повышением клас-

са чистоты исходных окисей. Сильное влияние на физические свойства ЭОСК оказывают концентрация и распределение вакансий в подрешетках А и В перовскитной решетки ABO_3 (распределение вакансий определяется в основном степенью улетучивания окиси свинца из образцов во время синтеза и ГП /157,158/). Физические параметры ЭОСК (в том числе, и электрооптические – см.разд.1.3) во многом также зависят от ее микроструктуры /151,152/. Следовательно, наиболее разумным, по нашему мнению, подходом при сопоставлении свойств образцов ЦТСЛ (и, очевидно, не только данного СЭТР), является классификация материала по характерным физическим параметрам (например, по T_M , по температуре T_P , по ЭО-коэффициентам и т.д.), а не только по начально заданной химической формуле (составу).

Как следует из обзорной главы (разд.1.2.1) для СЭТР с РФП должна выполняться квадратичная зависимость (1-13). Это для ЦТСЛ X/65/35 впервые было проверено и подтвердилось в настоящей работе /199/. При больших значениях X область выполнения (1-13) простирается до $T=T_M+100^{\circ}C$. Концентрационная зависимость δ (параметра, определяющего степень размытия) и величины $B=\frac{1}{2}\epsilon_{\max}\delta^2$ дается на рис.3-3. Ход параметра $\delta(X)$ свидетельствует об увеличении размытия ФП с ростом X (аналогичная зависимость получена в /137/ для ЦТСЛ X/55/45). Величина $B(X)$ уменьшается с повышением концентрации $L\alpha$. Отметим, что в работе /137/ $B(X)$ проходит через минимум.

Исследование частотной зависимости $\epsilon(f)$ (частотной дисперсии ϵ) позволяет уточнить природу ФП в сегнетоэлектриках (см. разд. 1.2, 1.4), т.е., ее наличие указывает на РФП в изучаемых материалах. Результаты настоящей работы на примере состава ЦТСЛ 9/65/35 иллюстрируются на рис.3-4. T_M увеличивается с повышением частоты измерительного поля, значения ϵ_{\max} имеют тен-

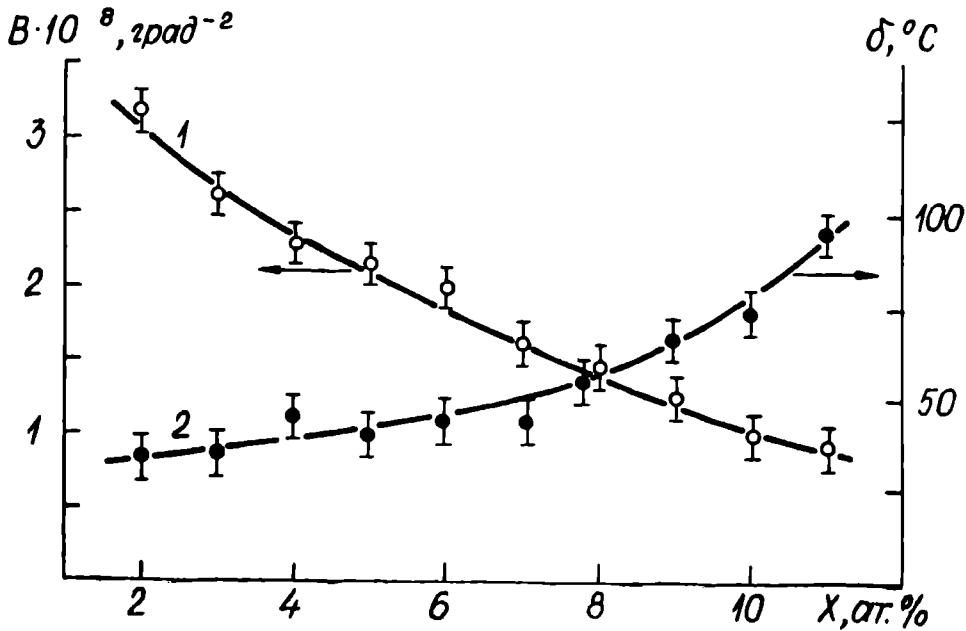


Рис.3-3. Концентрационные зависимости диэлектрических параметров $V(1)$ и δ (2) для образцов ГП-керамики ЦТСЛ X/65/35. $f = 1$ кГц.

денцию понижаться в килогерцевом диапазоне. Интересно, что зависимость $\epsilon(f)$ (при $T=35^\circ\text{C}$) проходит через максимум в районе 100 Гц (см. вспомогательный график на рис.3-4). Настоящий максимум при столь низкой частоте, очевидно, связан с особенностями псевдодоменных образований (см. разд.4.4) в изучаемом материале. Следовательно, установив характерную частотную зависимость ϵ при $T < T_M$, а также увеличение T_M с частотой, можно заключить, что в керамике ЦТСЛ 9/65/35 имеет место механизм поляризации релаксационного типа, что характерно для сегнетоэлектриков с РФП.

При нагревании ЭП-керамики при $T \approx T_D$ появляется дополнительный пик на кривой $\epsilon(T)$ /197,198/ - для образца состава ЦТСЛ 8/65/35 см.рис.4-13. При $T \approx T_D$ к нулю стремится как макроскопическая поляризация, так и эффективное двупреломление $\overline{\Delta n}$ (см. разд.3.3.1, рис.3-9), иными словами, дополнительный пик обуславливается разрушением макроскопического СЭ-состояния. Дополни-

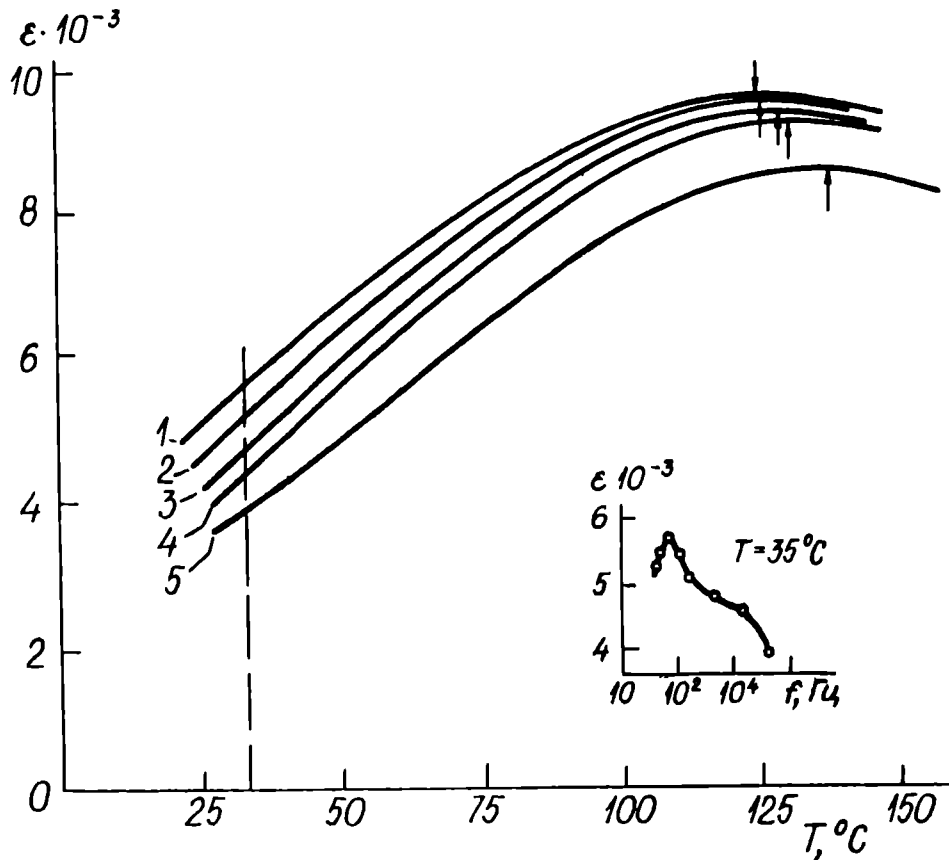


Рис.3-4. Зависимость $\epsilon(T)$ для ЦТСЛ 9/65/35 при разных частотах измерения.
 1 - 40 Гц; 2 - 20 Гц; 3 - 2 кГц; 4 - 20 кГц; 5 - 200 кГц.
 Стрелками у кривых $\epsilon(T)$ указаны точки перегиба (температуры T_M). На вспомогательном графике - ϵ при $T=35^\circ\text{C}$ в зависимости от частоты измерительного поля.

тельный пик, однако, отчетливо выявляется не для всех СЭ-композиций с РФП. Для этого необходимы следующие условия. Во-первых, ЭП-состояние материала должно распадаться в относительно узком интервале ΔT (как об этом свидетельствует, например, $\Delta\bar{n}(T)$ для ЦТСЛ 7,7; 8; 9,5; 10/65/35 - см.рис.3-9, СНС - см.рис.5-6). Во-вторых, разность $T_M - T_{II}$ не должна превышать 100 град (рис.4-3), т.е., ФП не должен быть очень сильно размытым (в противном случае очень сильно размыта форма кривых $\epsilon(T)$). Из-за невыполнения второго условия дополнительный пик не был обнаружен для ЦТСЛ

10/65/35, хотя и $\Delta\bar{n}(T)$ спадает относительно резко - рис.3-9. В-третьих, $T_M - T_{II}$ все-же должна превышать 20-30 град для того, чтобы дополнительный пик не находился слишком близко к T_{II} (в области максимума ϵ), в результате чего дополнительный пик подавляется. Это имеет место в случае СНС ($T_M - T_{II} \approx 5$ град), хотя и для него $\Delta\bar{n}(T)$ в области T_{II} спадает весьма резко (рис.5-6).

В рамках настоящей работы было проведено также изучение свойств диэлектрической нелинейности керамики ЦТСЛ /197,198/ - использовалась методика, изложенная в /201/. Коэффициент управляемости, определяемый из соотношения $K = \epsilon(E=0) / \epsilon(E \neq 0)$ при интенсивности поля смещения $E=50$ кВ/см на частоте $f = 1$ МГц, например, для ЦТСЛ 9/65/35 больше двух в интервале температур $|T - T_M| \leq 60$ град.

3.2. Оптические спектры

Исследование оптических спектров (зависимостей коэффициента преломления n , коэффициента поглощения α , коэффициента отражения R от длины волны света λ) позволяет получить некоторую информацию об электронно-энергетических уровнях в кристаллах, что представляет интерес как для изучения природы ЭО-эффекта в материале (см.разд.1.1), так и для исследования в нем особенностей ФП. До недавнего времени оптические спектры изучались только в монокристаллах. С изготовлением прозрачной сегнетокерамики открылась новая возможность точного оптического исследования ряда СЭТР, до сих пор не полученных в виде монокристаллов (в том числе, и ЦТСЛ).

Светопропускание термически деполяризованных (ТД) керамических пластинок ЦТСЛ (толщиной $d \approx 300$ мкм) в зависимости от композиции составляет 60-67 % при $\lambda = 633$ нм (см.рис.3-5) /181/. Вид кривых $I(\lambda)$ для исследованных нами образцов принципиальных

отличий от данных, известных в литературе, не имеет (см. анализ в разд. I.3). Из сравнения кривых светопропускания на рис. 3-5 в видимой области длин волн следует, что наиболее прозрачной является оптически изотропная, нерассеивающая керамика ЦТСЛ 10/65/35. С уменьшением концентрации лантана X светопропускание понижается; последнее можно объяснить наличием в ТД-материале (например, состава ЦТСЛ 8/65/35) рассеивающих микродоменов, т.е., для этих композиций комнатная температура находится ниже $T_{\text{онс}}$ (нижней границы "области нечеткой симметрии") - подробнее в

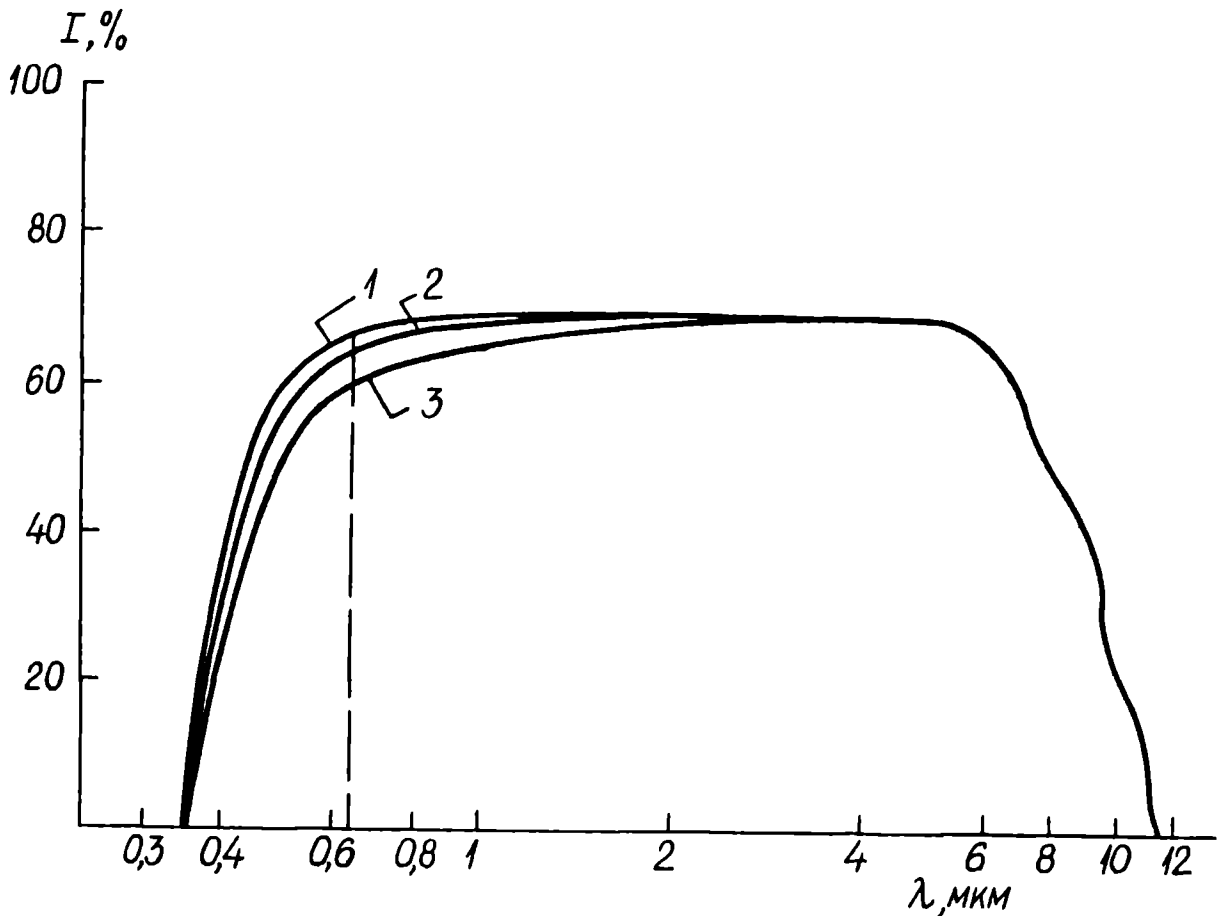


Рис. 3-5. Спектральная зависимость светопропускания для ТД-керамики ЦТСЛ ($d \approx 300$ мкм).
 1 - ЦТСЛ 10/65/35; 2 - ЦТСЛ 9/65/35; 3 - ЦТСЛ 8/65/35.
 $T=20^{\circ}\text{C}$.

Гл. IV.

В настоящей работе исследованы спектры поглощения и отражения для составов ЦТСЛ 9/65/35 и ЦТСЛ 10/65/35 в широком диапазоне длин волн (см. также /188,189,202/). По сравнению с известной работой Киркби /131/ существенно расширен, во-первых, диапазон измеренных величин α , во-вторых, спектральный диапазон измерений ($\lambda = 370-700\text{нм}$) и, кроме того изучены температурные характеристики α . Так как экспериментальные данные качественно не отличаются для обеих композиций, ниже представлены типичные результаты только для одного из исследованных составов.

Существенное увеличение поглощения начинается при энергии фотонов 2,7 эВ (рис.3-6). Наклон кривой $\lg \alpha(h\nu)$ практически не

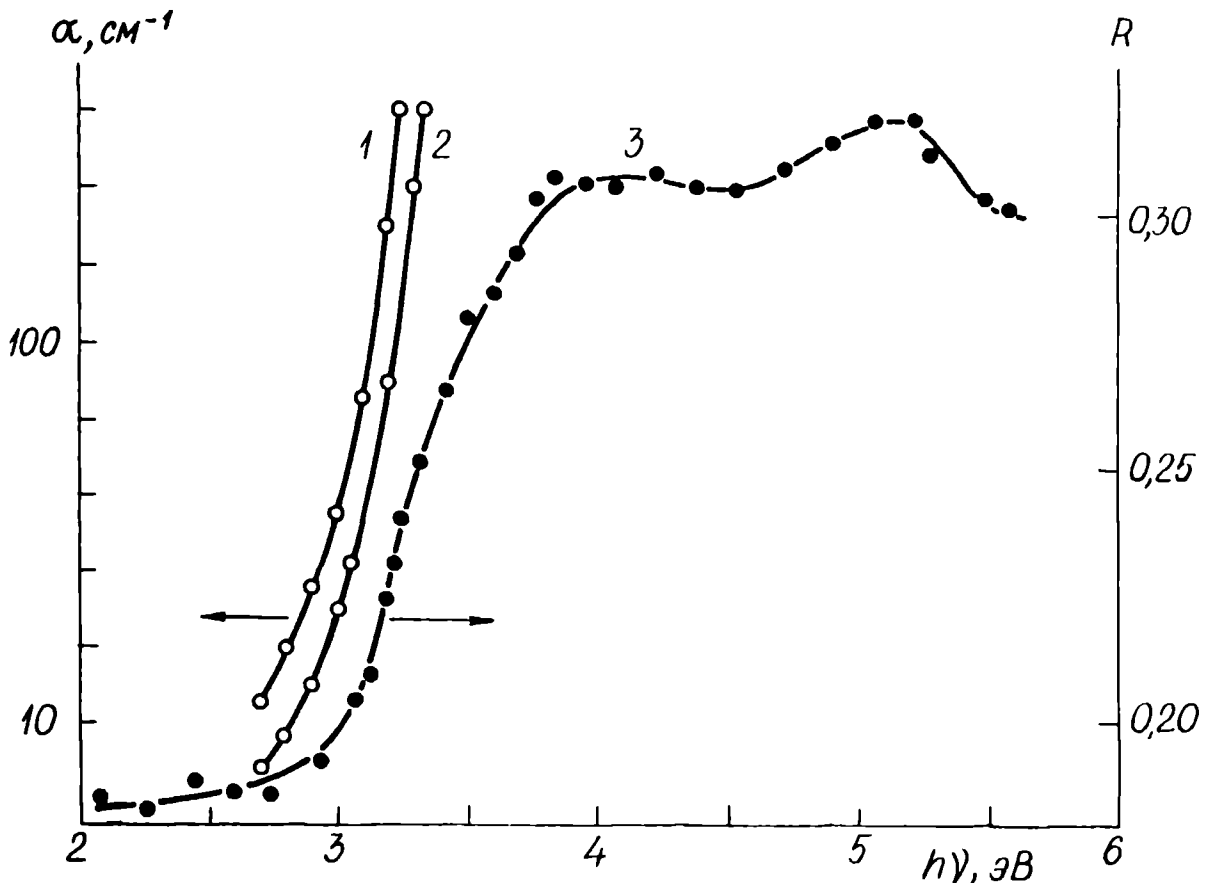


Рис.3-6. Спектральная зависимость коэффициента поглощения α (1, 2) и коэффициента отражения R (3) для ЦТСЛ 10/65/35. Кривые 2,3 сняты при 300°K , кривая 1 - при 430°K .

меняется с температурой. Если формально определить ширину запрещенной зоны E_g как энергию фотонов при $\alpha = 200 \text{ см}^{-1}$ /32/, то получаем, что E_g приблизительно линейно зависит от температуры (рис.3-7). Ни при $T \approx T_{\Pi}$, ни $T \approx T_M$ не проявляются аномалии на кривой $E_g(T)$.

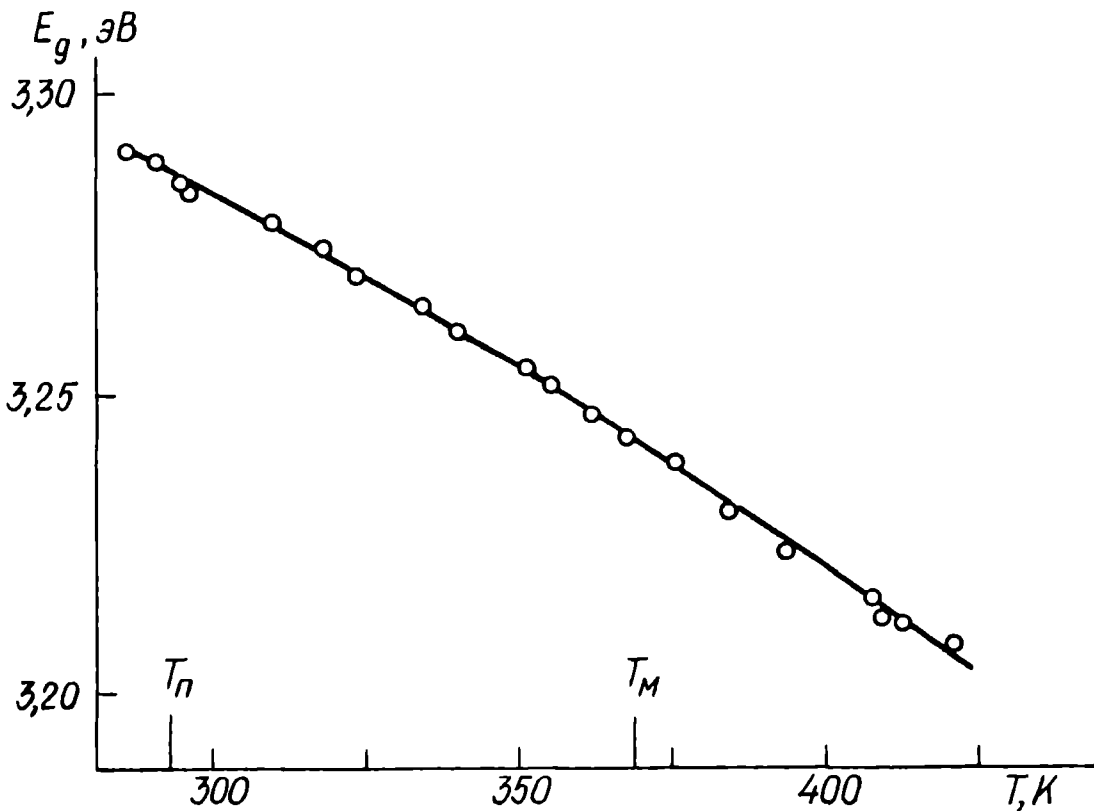


Рис.3-7. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны E_g для ЦТСЛ IO/65/35.

Существенное увеличение коэффициентов отражения R и преломления n (полученного по формуле Френеля (2-3)) начинается при энергии фотонов больше 3 эВ (рис.3-6, кривая 3). При 4,1 и 5,2 эВ на кривой $R(h\nu)$ условно можно выделить два максимума. В интервале от 3-4 эВ n возрастает от 2,6 до 3,5. В области малых энергий фотонов ($h\nu < 3$ эВ) кривая $n(h\nu)$ хорошо коррелирует с данными работ /105,131/, однако величина n для наших составов несколько больше.

Спектральная зависимость края поглощения в ЦТСЛ имеет довольно сложный характер (рис.3-6). Правило Урбаха, которое имеет место, например, в $SrTiO_3$ /203/ и в очень чистых монокристаллах $BaTiO_3$ /204/, здесь не выполняется, что обусловлено, очевидно, существенным вкладом примесного поглощения в величину α . Поглощение на примесях особенно выражено для фотонов с малой энергией ($h\nu < 3$ эВ). Незначительно варьируя технологию получения сегнетокерамики (чистоту исходного сырья, режим ПП) в этой области длин волн можно получить заметные изменения α . Однако при $h\nu > 3,1$ эВ α слабо зависит от технологии. Кроме того, в этой области сильно увеличивается n (рис.3-6). Можно полагать, что здесь начинается область фундаментального поглощения.

Ширина запрещенной зоны E_g , определенная по наклону кривой $lg\alpha(h\nu)$ при $h\nu > 3,2$ эВ составляет 3,15 эВ для ЦТСЛ 10/65/35, что близко к величине E_g для других СЭ кислородно-октаэдрического типа (см.табл.3-1). В температурной зависимости E_g (рис. 3-7) при ФП не проявляется аномалия, наблюдаемая при ФП I или II рода. Обычно (см., напр., /204,205/) имеет место скачкообразное уменьшение E_g в области температуры Кюри при переходе из СЭ-состояния в параэлектрическую фазу. Особенности, наблюдаемые вблизи ФП, в общем характерны для СЭ /18,41,204/, в ЦТСЛ не проявились также на кривых $n(T)$ /78,132/. Вышеуказанные закономерности в настоящем случае, по-видимому, обусловлены сильным размытием ФП в исследуемых составах ЦТСЛ (см.Гл.IV). Следует заметить, что аномалия $E_g(T)$ отсутствует и в монокристаллах PMN /88/, которые также характеризуются сильно размытым ФП. В этих кристаллах вблизи T_M наблюдался максимум поглощения в области коротких волн ($\lambda < 400$ нм), обусловленный эффектом рассеяния света /86/. В ЦТСЛ подобное явление не обнаружено, поскольку на результаты

Таблица 3-1

Данные о ширине запрещенной зоны (при $T=20^{\circ}\text{C}$) и ее температурной зависимости в некоторых сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрического типа

вещество	E_g , эВ	dE_g/dT ($-1 \cdot 10^4$), эВ/град	литература
$BaTiO_3$	3,3	4,5	/204/
$BaTiO_3$	3,13	7,0	/205/
$LiNbO_3$	4,0	6,5	/206/
$PbTiO_3$	3,05	6,3	/32/
<i>PMN</i>	3,05	7,1	/88/
ЦТСЛ 9/65/35	3,15	6,13	наши результаты
ЦТСЛ 10/65/35	3,15	6,15	

наших измерений рассеяние света влияет слабо (применялся мелкозернистый материал и широкая апертура выходящего светового пучка). В исследованном интервале температур E_g приблизительно линейно зависит от T и величина dE_g/dT близка к значениям этой величины для других СЭ кислородно-октаэдрического типа (см. табл. 3-1).

Спектры отражения в ЦТСЛ (рис. 3-6, кривая 3) по форме похожи на спектры отражения для других СЭ, см., например, /207/. Определенный интерес представляет проверка применимости модели ДиДоменико-Уэмпла /24/ для описания оптических свойств ЦТСЛ. Экспериментальная зависимость $n(\lambda)$ хорошо аппроксимируется одночленной формулой Зельмейера (1-8). Параметры s_0 (средняя "сила" осциллятора) и λ_0 ("положение" осциллятора) представлены в табл. 3-2. Определенные в нашей работе значения s_0 и λ_0 следует считать

Таблица 3-2

Основные параметры модели Дидоменико-Уэмбла для некоторых сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. $T=20^{\circ}\text{C}$.

вещество	λ_0 , нм	$s_0 \cdot 10^{14}$, м ⁻²	$\frac{\beta_{11} - \beta_{12}}{\text{эВ} \cdot \text{м}^4}$ кл ²	ли- те- ра- ту- ра
<i>BaTiO₃</i>	211	0,91	3,2	/207/
<i>PbTiO₃</i>	380	0,17	1,0	/92/
<i>PbTiO₃</i>	231	0,99	-	/103/
<i>PMN</i>	217	0,97	0,375	/27/
<i>PZN</i>	211	1,09	0,30	/103/
ЦТСЛ 9/65/35	300	0,4	-	/131/
ЦТСЛ 9/65/35	281	0,48	-	наши
ЦТСЛ 10/65/35	272	0,52	0,26*)	ре-
ЦТСЛ 10/65/35	263	0,62	-	зуль-
ЦТСЛ 10/65/35	201	1,16	-	таты
				/131/
				/208/

*) Для керамики ЦТСЛ 10/65/35 приведено значение эффективного поляризационного потенциала $\bar{\beta}$.

более точными, чем в /131/, поскольку они получены в области дисперсии (в более широком диапазоне изменения) величины n . Эффективный поляризационный потенциал $\bar{\beta}$ определялся при помощи соотношения, аналогичного (1-9)

$$\bar{\beta} \approx 20 \bar{M}, \quad (3-1)$$

где \bar{M} - эффективный квадратичный ЭО-коэффициент (см. разд. 3.3.2).

Дисперсионные параметры s_0 и λ_0 в керамике ЦТСЛ близки по величине аналогичными параметрами для других СЭ кислородно-октаэдрического типа. При этом имеет место наблюдаемая в /131/ закономерность: по мере уменьшения концентрации лантана (в пределах

от 10 до 9 ат.%) растет λ_0 и уменьшается s_0 . Величина β для ЦТСЛ имеет характерные для СЭ, содержащих свинец, значения (см. табл.3-2 и /24,26,31/) и примерно на порядок меньше, чем у СЭ, не содержащих свинец.

Резюмируя изложенное выше, можно заключить, что оптические спектры для ЦТСЛ являются как качественно, так и количественно близкими к спектрам других СЭ кислородно-октаэдрического типа, содержащих свинец. Это обусловлено, повидимому, аналогичной зонной структурой этих материалов.

3.3. Электрооптические свойства

В настоящем разделе мы считали целесообразным рассмотреть в основном только такие результаты проведенного изучения ЭО-эффекта в ЦТСЛ X/65/35, информация о которых в литературе до сих пор представлена относительно неполно или разрозненно, а также привести оригинальные экспериментальные зависимости, впервые полученные в данной работе. Раздел отражает часть более широкого исследования, о чем подробнее сообщается в публикациях /9, 181, 184, 186, 197, 209-211/ по теме диссертации.

3.3.1. Концентрационная и температурные зависимости двупреломления

На рис.3-8 (кривая I) приведена концентрационная зависимость эффективного двупреломления $\Delta\bar{n}$ для ЦТСЛ X/65/35; значения $\Delta\bar{n}$ получены в квазистатическом режиме (продолжительность полного цикла переключения - 10 с) поперечного ЭО-эффекта при $E_{\text{макс}} = 10$ кВ/см. $\Delta\bar{n}$ имеет максимальные значения (около $8 \cdot 10^{-3}$) при $X \approx 8$. Это объясняется близостью данного состава к морфотропной границе между P - и T - фазами и весьма малым ромбоэдрическим искажением кубической (K) решетки для этого материала

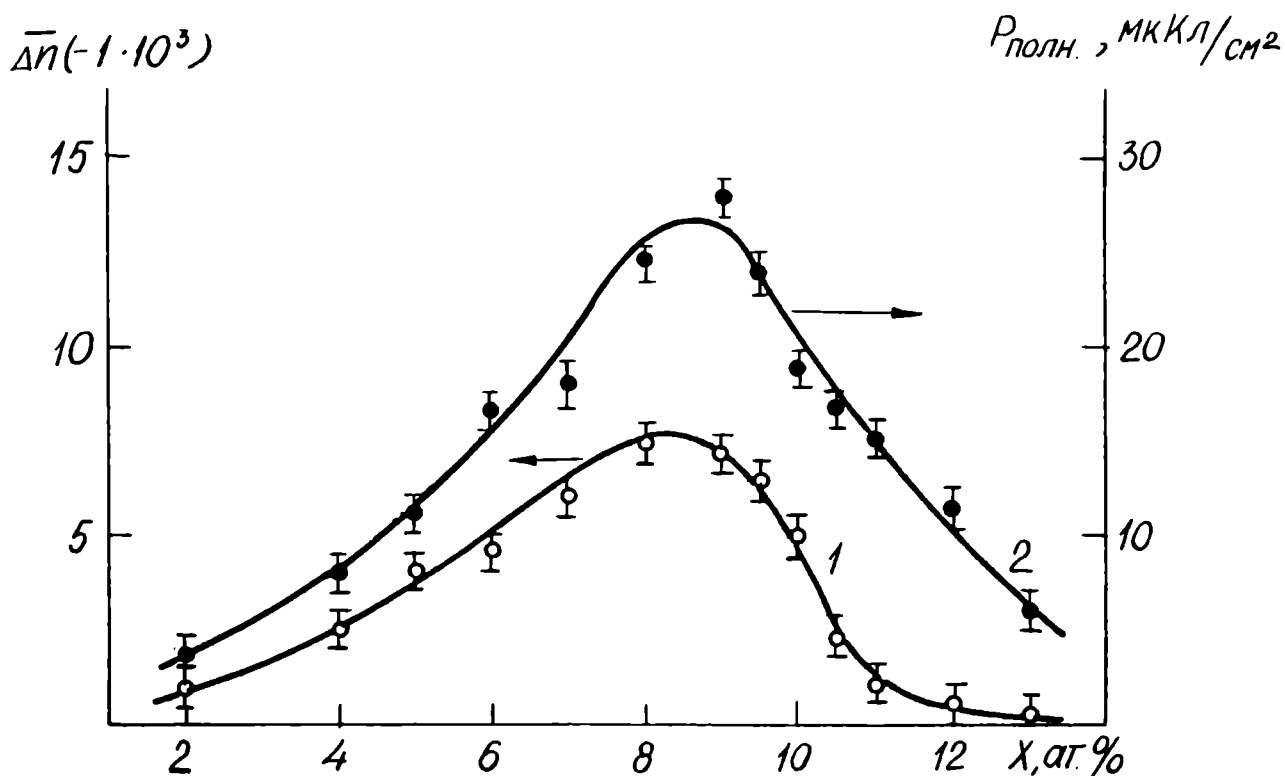


Рис.3-8. Концентрационные зависимости эффективного двупреломления $\Delta \bar{n}$ (1) и полной поляризации $P_{\text{полн}}$ (2) для ЦТСЛ X/65/35. $E=10$ кВ/см; $\lambda = 664$ нм; $T=20^\circ\text{C}$.

(в ТД-состоянии угол $(90^\circ - \alpha')$ для ЦТСЛ 8/65/35 составляет всего $6'$ - см.рис.4-1, где α' - ромбоэдрический угол) /181,197-199/.

Вышеуказанной причиной обуславливается повышенная чувствительность керамики к внешним воздействиям, в том числе и к электрическому полю. При $X < 8$ с уменьшением концентрации La материал становится все более "сегнетожестким" (растет коэрцитивная сила E_c , повышается T_m , а также значения $\epsilon_{\text{макс}}$ - см.рис.3-2). Следовательно, значения $\Delta \bar{n}$ (при $E=10$ кВ/см) уменьшаются, т.к. доменные переориентации требуют все большей энергии. С другой стороны, при увеличении X выше 8 ат.% СЭ-свойства керамики постепенно ослабевают, чем и вызвано уменьшение $\Delta \bar{n}$. Так, например, состав ЦТСЛ 9/65/35 (при $T=20^\circ\text{C}$) в ТД-состоянии уже обладает

K -структурой, которая лишь под действием E переходит в моноклинную фазу (рис.4-2). Керамика с $X \geq 10$ также характеризуется K -симметрией в ТД-состоянии, но в отличие от ЦТСЛ 9/65/35 структурные изменения не проявляются уже и под действием E до 40 кВ/см. Более подробно об особенностях структуры и ФП в ЦТСЛ $X/65/35$ см.Гл.IV.

На рис.3-8 (кривая 2) дается также концентрационная зависимость полной поляризации $P_{\text{полн}}$, полученная при одновременных с $\Delta\bar{n}$ измерениях. Характер зависимости $P_{\text{полн}}(X)$ качественно аналогичен $\Delta\bar{n}(X)$; то же самое можно сказать и о физической интерпретации.

К несколько неожиданному результату приводят измерения $\Delta\bar{n}(T)$ для составов с различной концентрацией лантана X (рис.3-9); в начале эксперимента образцы поляризовались при $E=10$ кВ/см. Из рисунка видно, что для керамики с $X < 8$ спад $\Delta\bar{n}$ с приближением $T_{\text{п}}$ менее выраженный (менее резкий) по сравнению, например, с ЦТСЛ 9,5/65/35 и ЦТСЛ 10/65/35 *); притом для составов с $X < 8$ обнаруживаются небольшие остаточные значения ("хвосты") $\Delta\bar{n}$ при $T > T_{\text{п}}$. На первый взгляд имеем как бы некоторое противоречие: с одной стороны известно, что ФП более размыт для керамики с большим содержанием лантана (см., например, кривые $\epsilon(T)$ на рис. 3-1, также Гл.IV), с другой стороны, именно для составов с $8 \leq X \leq 10$ установлено наиболее резкое изменение $\Delta\bar{n}$ в области $T_{\text{п}}$ (см.рис.3-9, кривые 1,2).

Попытаемся дать качественное объяснение вышеизложенному экспериментальному результату. Исходя из общих соображений (см.

*) Для составов с $X > 10$ относительно малы сами значения $\Delta\bar{n}$, индуцируемые внешним полем E (см. значения $\Delta\bar{n}$ при $E=10$ кВ/см и $T=20^{\circ}\text{C}$ на рис.3-8, кривая 1).

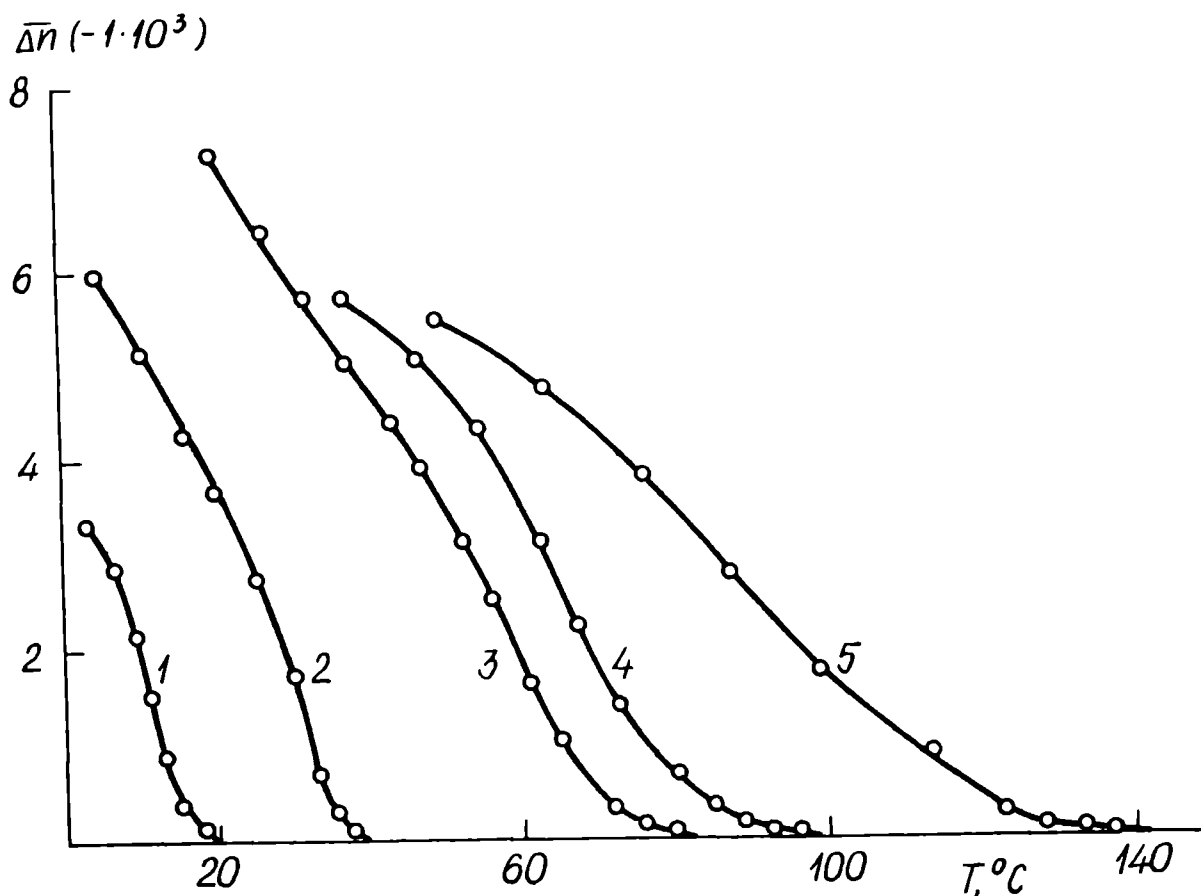


Рис.3-9. $\Delta\bar{n}(T)$ для керамики ЦТСЛ X/65/35.

1 - X=10; 2 - X=9,5; 3 - X=8; 4 - X=7,7; 5 - X=7.

$\lambda = 540$ нм. Поле предварительной поляризации - 10 кВ/см.

формулу (2-1)) кристаллическая структура керамики с $X < 8$ (для примера, ЦТСЛ 7,7/65/35, ЦТСЛ 7/65/35) менее дефектирована по сравнению, например, с ЦТСЛ 9,5/65/35, ЦТСЛ 10/65/35. Следовательно, корреляционные эффекты более нарушены именно в составах с большей концентрацией лантана X. Таким образом E как внешний упорядочивающий фактор при поляризации образцов сильнее (эффективнее) действует в случае $X > 8$. В результате при последующем разрушении ЭП-состояния (нагревании образцов) для керамики с $X < 8$ $\Delta\bar{n}$ (соответственно и P) уменьшается весьма плавно, и частичная корреляция элементарных ячеек сохраняется и в неко-

тором интервале температур выше T_{II} (см., например, "хвосты" $\Delta\bar{n}$ для ЦТСЛ 7/65/35 – рис.3–9, кривая 5). В то же время, например, для ЦТСЛ 9/65/35 ЭП-состояние, являющееся в основном результатом упорядочивающего воздействия внешнего E , в области T_{II} разрушается полностью. Материал распадается на субмикродомены (см.Гл.IV) и уже не обнаруживает никаких свойств двуупреломления.

В качестве интересной особенности следует привести и такой экспериментальный факт. Если нагревание предварительно поляризованного образца с $X < 8$ (например, ЦТСЛ 7/65/35 – см.рис.3–10а) прекратить при температуре T_I в области T_{II} , то при последующем охлаждении при некоторой температуре T_2 начинается спонтанное

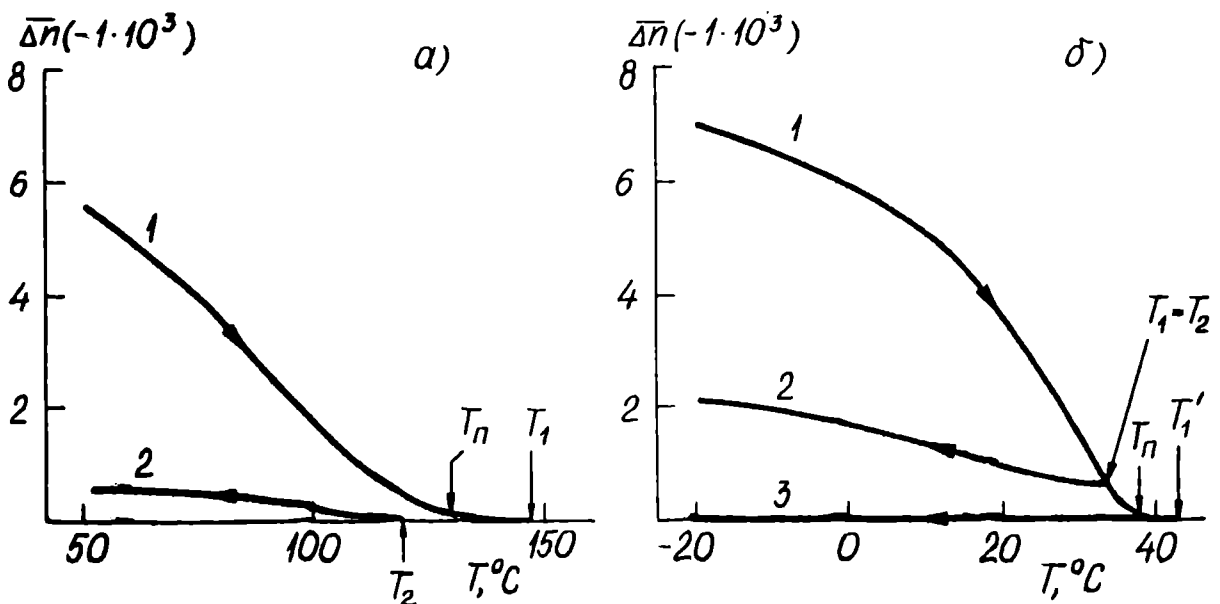


Рис.3–10. $\Delta\bar{n}(T)$ в режиме нагревания (1) и охлаждения (2,3) для предварительно поляризованных образцов. $\lambda = 540$ нм.
 а – ЦТСЛ 7/65/35; поляризован при $E=10$ кВ/см; $T=20^\circ\text{C}$.
 б – ЦТСЛ 9,5/65/35; поляризован при $E=10$ кВ/см;
 $T=-40^\circ\text{C}$.

(хотя и относительно слабо выраженное) увеличение $\Delta\bar{n}$ *)

*) Нужно заметить, что аналогичное явление ранее установлено в монокристаллах *PMN* /14/ и *PZN* /91/.

Однако, для составов с $X > 9$ (например, ЦТСЛ 9,5/65/35 – см.рис. 3–10б) это имеет место лишь при условии $T_I < T_{II}$. Если температуру поднять до $T'_I > T_{II}$ (см.рис.3–10б, прямая 3), то $\overline{\Delta n}$ уже не обнаруживается даже при охлаждении до температуры жидкого азота. Очевидно, для керамики с $X < 8$ выше T_{II} сохраняется некоторое количество двупреломляющих макродоменов (в пределах "хвостов" $\overline{\Delta n}$ – см.выше и рис.3–9), а также микродоменов ^{*}), которые при охлаждении образцов действуют в качестве "затравок" в отношении окружающих субмикродоменов (см.разд.4.4.2). При T_2 часть микродоменов прерастает в макродомены и в течение дальнейшего охлаждения образцов осуществляется постепенный рост и появление новых макродоменов, однако значения $\overline{\Delta n}$ при этом намного меньше, получаемых при помощи поляризации электрическим полем (рис.3–10).

Для составов с $X > 9$ выше T_{II} ни макро-, ни микродомены не существуют – материал находится в субмикродоменном состоянии ($T_{ОНС}$ лежит в "далеких" минусовых температурах – рис.4–3), и, следовательно, макродомены можно индуцировать только при помощи внешнего E . Следует заметить, что температура T_2 связана с температурой T_I (разумеется, для составов с $X < 8$); чем выше T_I , тем ниже T_2 ; т.е., здесь очень наглядно выявляется фактор "предыстории" образцов. Для иллюстрации дается табл. 3–3, в которой отражен ряд экспериментальных данных.

^{*}) В термически полностью деполаризованных образцах макродомены появляются при $T_{ОНС}$ – см.разд.4.2 – 4.4; в разд.4.4.2 вводятся также условные термины "макродомен", "микродомен", "субмикродомен", формально упрощающие рассмотрение кинетики ФП в ЦТСЛ.

Таблица 3-3.

К объяснению зависимостей $\Delta\bar{n}(T)$ в керамике ЦТСЛ X/65/35 (в эксперименте меняется T_I).

состав	$T_{II}, ^\circ\text{C}$,	$T_I, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$
ЦТСЛ 6,5/65/35	150	160	118
ЦТСЛ 7/65/35	130	137	108
-"- -"	130	157	96
ЦТСЛ 8/65/35	80	84	29
-"- -"	80	117	15
ЦТСЛ 9,5/65/35	35	36	-
-"- -"	35	32	32
ЦТСЛ 10/65/35	20	21	-

3.3.2. Электрооптические характеристики в квазистатическом режиме

Используя результаты одновременных измерений эффективного двупреломления $\Delta\bar{n}$ и полной поляризации $P_{\text{полн}}$ (рис.3-8), получены концентрационные зависимости эффективных квадратичных ЭО-коэффициентов \bar{R} и \bar{M} (см.рис.3-II). При $X \leq 10$ керамика уже обладает свойством "памяти" (появляются гистерезисные явления); с постепенным уменьшением содержания лантана материал становится все более высококоэрцитивным. Следовательно, для описания ЭО-свойств здесь некорректно пользоваться коэффициентами \bar{R} , \bar{M} , а следует определить линейные коэффициенты \bar{r} , \bar{m} на предварительно поляризованных образцах. Из рис.3-II видно, что с увеличением X значения коэффициентов \bar{R} и \bar{M} постепенно уменьшаются. Это связано с прогрессирующим размытием ФП в исследуемых составах

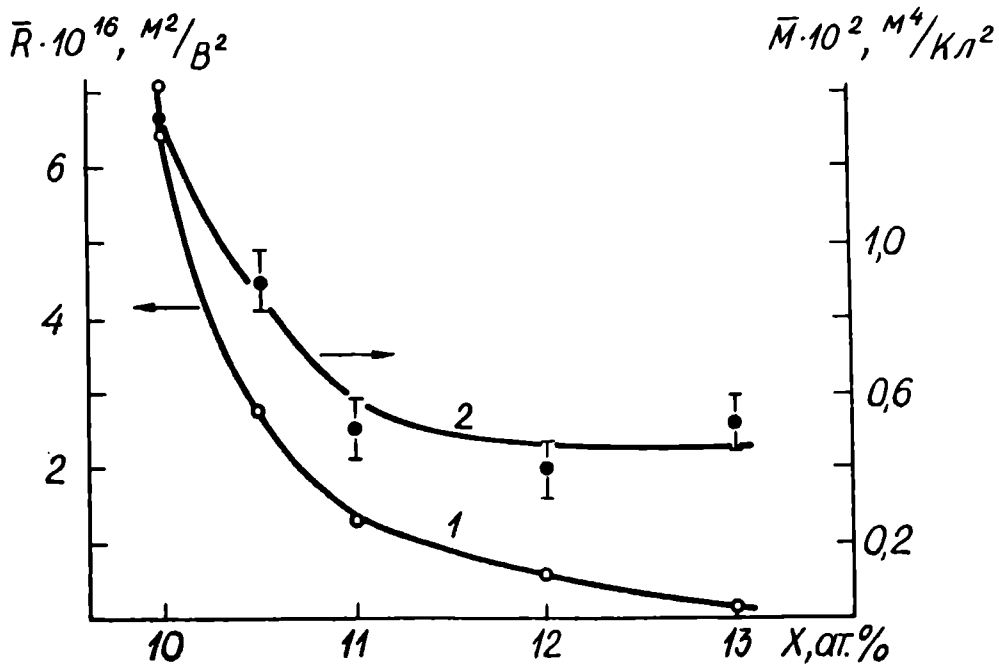


Рис.3-II. Концентрационные зависимости эффективных квадратичных ЭО-коэффициентов \bar{R} (1) и \bar{M} (2) для керамики ЦТСЛ X/65/35. $T=20^\circ C$; $\lambda=664$ нм.

и уменьшением вклада ориентационных процессов поляризации в ЭО-эффект (см.рис.3-I, 3-8, 4-3, разд.3.I, 3.3.I, Гл.IV). Учитывая имеющийся "концентрационный" сдвиг свойств (см.рис.3-2, 4-3) для образцов, изучаемых в настоящей работе по отношению, например, к данным /104,105/, значения \bar{R} хорошо согласуются с ранее известными (см.табл.I-2), однако значения \bar{M} несколько занижены.

Как в свое время показано Смоленским и др. /25,28,30,85/ при изучении монокристаллов с РФП, для последних в отличие от СЭ с четким ФП (в парафазе с увеличением E имеют место четные ЭО-эффекты более высоких порядков) ЭО-эффект линейаризуется с увеличением E . Это обусловлено появлением полярных областей и их ориентацией во внешнем электрическом поле. Линейаризация ЭО-эффекта (имеется ввиду температурная область выше T_D) обнаружена и в ЦТСЛ /126,139/. Исходя из вышесказанного при определении ЭО-

коэффициентов для ЭОСК в области T_{Π} и при $T > T_{\Pi}$ методически важно установить пределы интенсивностей электрического поля E , для которых выполняется квадратичная и линейная зависимости $\Delta\bar{n}$ от E , соответственно. Для этого при каждой температуре исследования удобно построить графические зависимости $\Delta\bar{n}/E$ и $\Delta\bar{n}/E^2$ от E . Последнее демонстрируется примером для ЦТСЛ 8/65/35 *^ж) при $T = 85^{\circ}\text{C}$; 105°C (рис.3-12). Величина порогового поля E' (максимальная интенсивность, при которой еще выполняется квадратичная зависимость $\Delta\bar{n}$ от E) равна 6 и 7 кВ/см при $T = 85^{\circ}\text{C}$ и 105°C , соответственно. "Переходная" область простирается до порогового поля E'' (выше которого выполняется линейная зависимость $\Delta\bar{n}$ от E). Значение E'' (в пределах 13-14 кВ/см), также как E' , мало отличается для обеих указанных на рис.3-12 температур, что объясняется сильно размытым характером ФП в ЦТСЛ 8/65/35. При дальнейшем повышении T интенсивности пороговых полей E' и E'' увеличиваются. Нахождение величины E' весьма важно также в целях повышения точ-

*^ж) Состав ЦТСЛ 8/65/35 в качестве примера в настоящем разделе (и частично в разд.3.3.3) выбран из-за следующих соображений:

- повышенная чувствительность материала к внешним воздействиям (см. разд.3.3.1, Гл.IV);

- характерный представитель композиций с сильно размытым ФП (см. главу IV);

- состав по температуре $T_{\Pi} \approx 80^{\circ}\text{C}$ наиболее близкий к СНС (выгодно использовать результаты для сравнения с данными Гл.V);

- ЭО-свойства ЦТСЛ 8/65/35 выше T_{Π} до сих пор мало изучены. Аналогичные закономерности изменения ЭО-свойств от T, E, t можно получить и на основе, например, состава ЦТСЛ 10/65/35 ($T_{\Pi} \approx 20^{\circ}\text{C}$), однако здесь зависимости менее выражены, т.к. ФП в ЦТСЛ 10/65/35 более размыт чем в ЦТСЛ 8/65/35 (см.рис.3-1, Гл.IV).

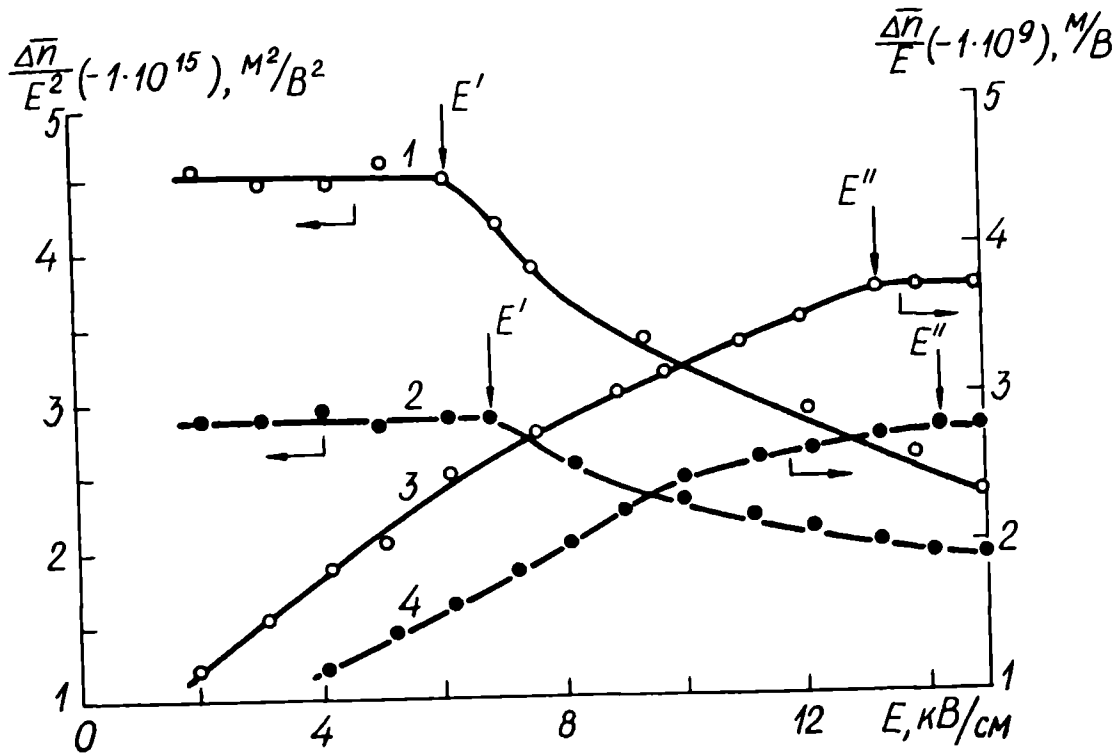


Рис.3-12. Зависимости $\frac{\Delta \bar{n}}{E^2}$ (1,2) и $\frac{\Delta \bar{n}}{E}$ (3,4) для ЦТСЛ 8/65/35 при $T=85^\circ\text{C}$ (1,3) и $T=105^\circ\text{C}$ (2,4). $\lambda=540\text{nm}$.

ности определения коэффициентов \bar{R} и \bar{M} . Измерения следует проводить при $E \approx E'$, т.к. в противном случае погрешность определения \bar{R} , и особенно \bar{M} , сильно возрастает из-за небольших абсолютных значений P , $\Delta \bar{n}$ и E (см. Приложение I).

На рис. 3-13 представлены температурные зависимости \bar{R} и \bar{M} для ЦТСЛ 8/65/35 в области T_{Π} и при $T > T_{\Pi}$. Значения коэффициента \bar{R} резко возрастают при понижении температуры, что связано с увеличением вклада ориентационных процессов поляризации в ЭО-эффект. Аналогичное поведение \bar{R} ранее установлено для монокристаллов с ФП- $PMN, PMT, PZN, PNN/25, 28, 85/$, а также в [126] для ЦТСЛ 8/65/35 (в последнем случае, правда, при T_{Π} получены значения \bar{R} примерно в три раза меньше, чем в настоящей работе). Рядом особенностей характеризуется зависимость $\bar{M}(T)$. Во-первых,

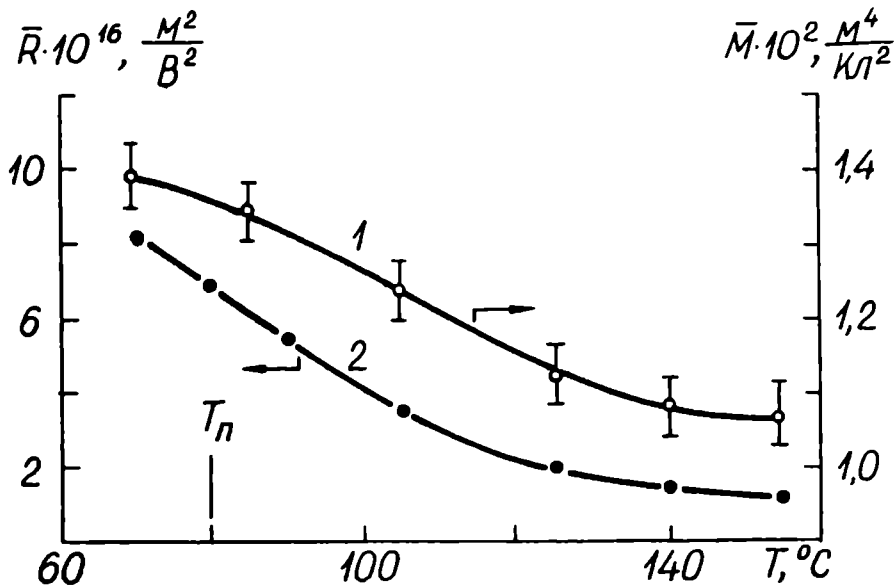


Рис.3-13. Температурные зависимости квадратичных ЭО-коэффициентов \bar{M} (1) и \bar{R} (2) для ЦТСЛ 8/65/35. $\lambda = 540\text{нм}$.

коэффициент \bar{M} имеет величину около $1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^4/\text{Кл}^2$, что характерно для кислородно-октаэдрических СЭ, содержащих свинец (см., например, /25,26/, разд. I.1). Во-вторых, как и в случае монокристаллов *PMN*, *PMT*/28,30/ обнаружена температурная зависимость \bar{M} *). Последнее авторами /28,30/ объясняется размытым ФП в этих материалах и различным вкладом ориентационных процессов в поляризацию и ЭО-эффект кристаллов (см. также разд. I.2.2). В-третьих, тенденция изменения \bar{M} от T противоположна по сравнению с обнаруженной для *PMN* и *PMT*- имеет место рост значений \bar{M} с приближением к $T_{\text{п}}$. Для предварительного объяснения полученной экспериментальной зависимости можно воспользоваться эмпирической моделью из /103/, разработанной для случая монокристаллов *PZN* (для пос-

*) Для сегнетокерамики (в том числе, для ЦТСЛ) исследования зависимостей $\bar{M}(T)$, насколько нам известно, практически не проведены. В /148/ сообщается, что \bar{M} не меняется от температуры, и, например, для керамики ЦТСЛ ромбоэдрической симметрии имеет значение $(2,02 \pm 0,13) \cdot 10^{-2} \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ (см. разд. I.4).

ледних также как в ЦТСЛ установлен рост значений коэффициента M_{44} с уменьшением T – см. разд. I.2.2). Представим изменение $\Delta n(E)$ в области T_{Π} результатом суперпозиции линейного и квадратичного ЭО-эффектов (см. формулу (I-23)). Тогда из-за больших значений линейного ЭО-коэффициента r для *PZN* ($\approx 7,0 \cdot 10^{-10}$ м/В) и ЦТСЛ 8/65/35 (нами получена величина $\bar{r} = (5,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$ м/В в области T_{Π} – см. рис. 3-14 и $\bar{r} = (5,80 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$ м/В при $T=20^{\circ}\text{C}$) по сравнению с *PMN* (максимальные значения $r_{33} - r_{13}$ не больше $2 \cdot 10^{-10}$ м/В /30,28/) с приближением к T_{Π} основную роль в выражении (I-23) играет вклад линейного члена. Следует также учесть, что истинные, от температуры не зависящие, квадратичные ЭО-коэффициенты M для кислородно-октаэдрических СЭ, содержащих свинец, отличаются мало (см. /24,26/, разд. I.I, I.2.2, табл. I-2). Следовательно, в результате проанализированного выше вклада ориентационных процессов (линейного ЭО-эффекта) для составов с РФП

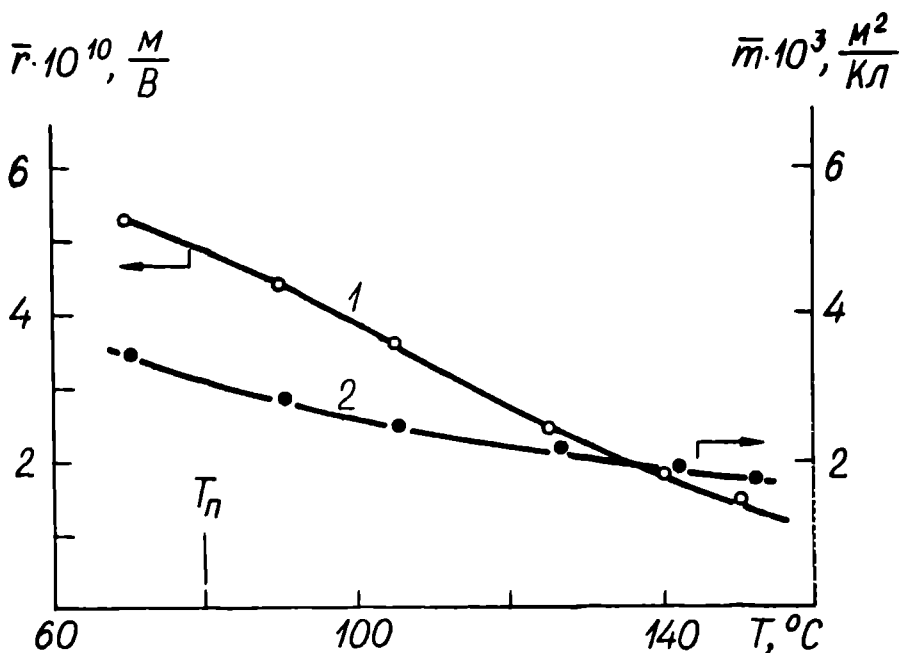


Рис.3-14. Температурные зависимости линейных ЭО-коэффициентов \bar{r} (1) и \bar{m} (2) для ЦТСЛ 8/65/35. $\lambda = 540\text{нм}$.

экспериментально (формально) получаем изменение M от температуры. Является ли это увеличением или уменьшением значений M с температурой, повидимому, определяется как значениями линейного ЭО-коэффициента, так и особенностями ориентационных процессов в конкретном материале.

Увеличение значений эффективного ЭО-коэффициента \bar{n} для ЦТСЛ 8/65/35 в области ФП (см. рис. 3-14) характерно для сегнетоэлектриков с РФП вообще (см., например, /28/); аналогичное изменение \bar{n} при $T > T_{\Pi}$ для ЦТСЛ 8/65/35 получено и в /126/. Линейный ЭО-коэффициент \bar{m} сравнительно редко рассчитывается (по формуле (2-6)) из экспериментальных данных. Слабую зависимость $\bar{m}(T)$ для ЦТСЛ 8/65/35 можно объяснить аналогично тому, как объяснялось поведение коэффициента $\bar{M}(T)$, данное выше в настоящем разделе.

3.3.3. Исследование динамики электрооптического эффекта

Исследование характеристик переключения в широком интервале длительностей воздействующих электрических импульсов имеет важное место как для изучения природы ЭО-эффекта и особенностей ФП в сегнетокерамике, так и для практического использования материала в оптоэлектронных устройствах. В частности, исследуя составы с РФП в области T_{Π} можно проследить постепенное выключение ориентационных процессов с уменьшением длительности импульсов t (в настоящей работе /181, 209-211/ до 10^{-5} - 10^{-6} с), оценить вклад этих процессов в поляризацию P и эффективное двупреломление $\Delta\bar{n}$. Уместно добавить, что ранее известные исследования динамики ЭО-эффекта в ЭОСК (в большинстве случаев носящие прикладной характер) (см. разд. I.3), как правило, проведены только при комнатной температуре. В литературе отсутствуют также какие-

либо данные о динамике поляризации в керамике ЦТСЛ. Такие результаты могут представить самостоятельный интерес.

На рис.3-15 и 3-16 даются временные зависимости $\Delta\bar{n}$ и P для керамики ЦТСЛ 8/65/35 при трех температурах выше $T_{\Pi} \approx 80^{\circ}\text{C}$. Поведение параметров $\Delta\bar{n}$ и P имеет принципиальное сходство - с уменьшением t уменьшаются значения $\Delta\bar{n}$ и P , причем эффект наиболее выражен вблизи T_{Π} . В области T_{Π} $\Delta\bar{n}$ и P имеют также максимальные численные значения. Это, как уже указано выше, обуславливается ориентационной частью поляризации, уменьшающейся с уменьшением t и увеличением T . Однако, корреляция между кривыми $\Delta\bar{n}(t)$ и $P(t)$ является лишь качественной (ср.рис.3-15, 3-16). Дело в том, что в суммарную поляризацию вносится вклад как от 180° -ных, так и от отличных от 180° -ных доменных переориентаций, в то время как в $\Delta\bar{n}$ - лишь от последних. Так как для 180° -ных переориентаций требуется меньшая энергия, они осуществляются в первую очередь, что приводит к менее выраженной зависимости $P(t)$ по сравнению с $\Delta\bar{n}(t)$. При температурах намного выше T_{Π} (в настоящем случае $T_{\Pi}+45$ град-см.кривые 3 на рис. 3-15, 3-16) существенную роль начинает играть механизм индуцированной поляризации (вклад ориентационной поляризации значительно уменьшается), и временные зависимости $\Delta\bar{n}(t)$ и $P(t)$, хотя и еще имеют место, но уже не столь сильны.

Однако оказывается, что более чувствительным "индикатором" динамики ЭО-эффекта является изменение характера временной зависимости эффективного квадратичного ЭО-коэффициента \bar{M} от температуры (рис.3-17) *). Следует отметить, что в литературе нет сообщений о зависимостях $\bar{M}(t)$ не только для ЭОСК, но и для

*) При расчете (по формуле I-28)) использованы данные из рис. 3-15, 3-16.

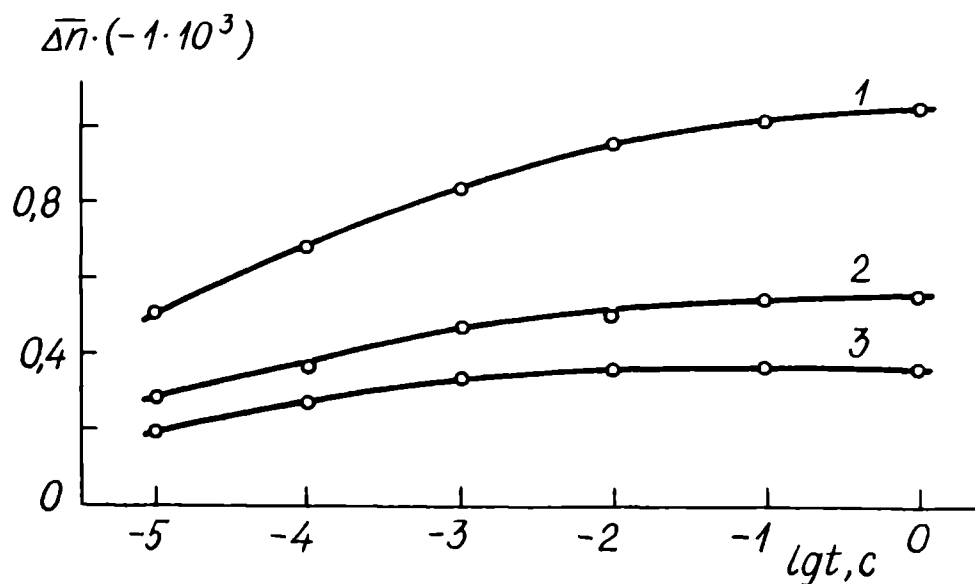


Рис. 3-15. Временная зависимость эффективного дупреломления $\Delta\bar{n}$ для ЦТСЛ 8/65/35. $E=6$ кВ/см; $\lambda=540$ нм.
 1 - $T=87^\circ C$; 2 - $T=105^\circ C$; 3 - $T=125^\circ C$.

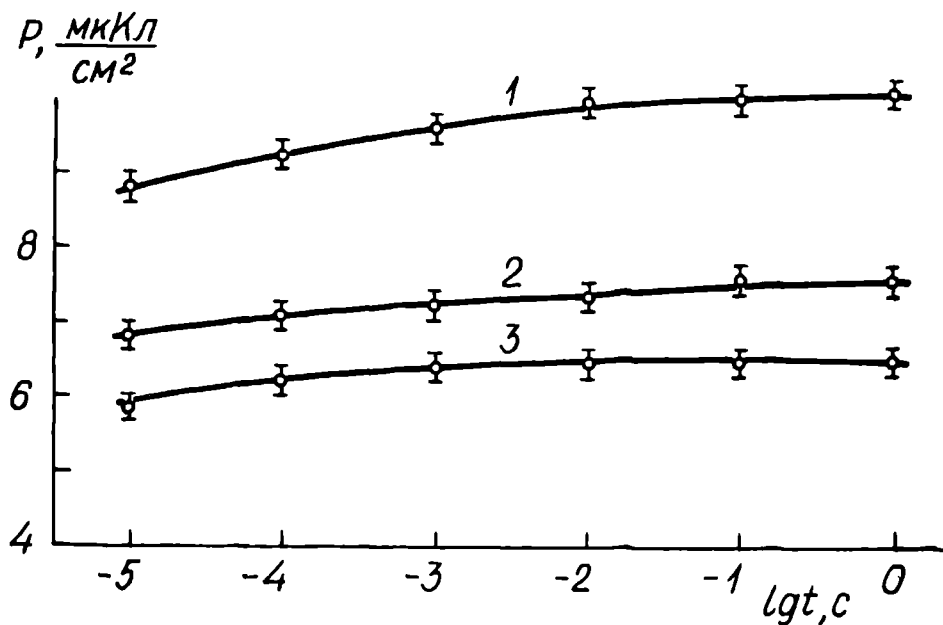


Рис. 3-16. Временная зависимость поляризации P для ЦТСЛ 8/65/35. $E=6$ кВ/см.
 1 - $T=87^\circ C$; 2 - $T=105^\circ C$; 3 - $T=125^\circ C$.

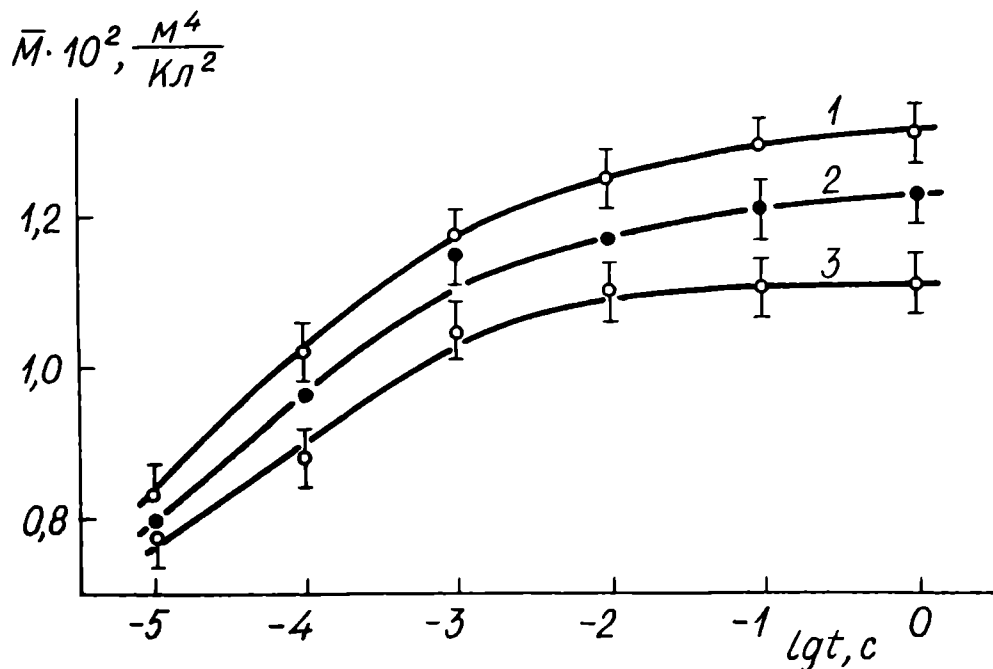


Рис.3-17. Временные зависимости ЭО-коэффициента \bar{M} для ЦТСЛ 8/65/35. $E=6$ кВ/см; $\lambda=540$ нм.
1 - $T=87^\circ\text{C}$; 2 - $T=105^\circ\text{C}$; 3 - $T=125^\circ\text{C}$.

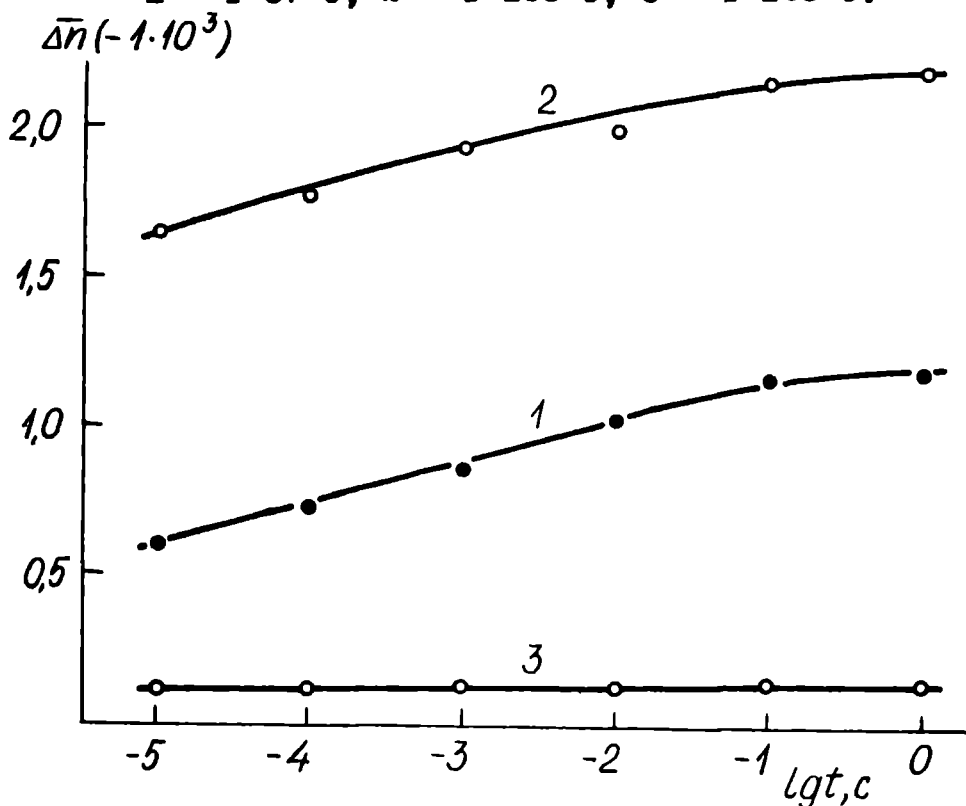


Рис.3-18. Временная зависимость эффективного двуупреломления $\Delta \bar{n}$ для ЦТСЛ 10/65/35 (1), ЦТСЛ 10,5/65/35 (2) и ЦТСЛ 13/65/35 (3). $T=20^\circ\text{C}$; $\lambda=540$ нм. $E=6$ кВ/см для (1) и $E=10$ кВ/см для (2,3).

монокристаллических сегнетоэлектриков с РФП. Повидимому, это связано с отсутствием экспериментальных данных об одновременном измерении Δn и P . Как следует из рис.3-17, значения коэффициента \bar{M} весьма сильно уменьшаются (даже при $T=125^\circ\text{C}$ - см. кривую 3) с уменьшением t и имеют значения около $(0,80 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ при $t = 10^{-5} \text{ с}$.

На рис.3-18, 3-19, 3-20 приводятся временные характеристики Δn , P и \bar{M} для керамик состава ЦТСЛ 10/65/35, 10,5/65/35 и 13/65/35 ($T=20^\circ\text{C}$). При исследовании ЦТСЛ 10,5/65/35 и ЦТСЛ 13/65/35 амплитуда воздействующих импульсов была увеличена до 10 кВ/см. В результате получаем более высокие абсолютные значения Δn и P ,

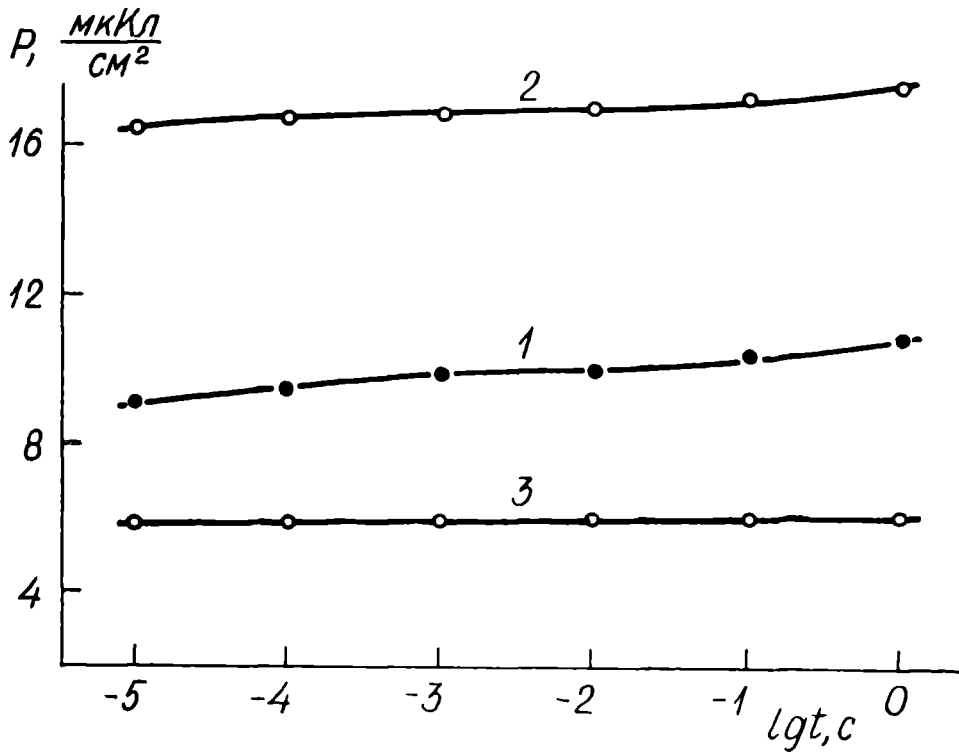


Рис.3-19. Временная зависимость поляризации P для ЦТСЛ 10/65/35 (1), ЦТСЛ 10,5/65/35 (2) и ЦТСЛ 13/65/35 (3). $T=20^\circ\text{C}$. $E=6 \text{ кВ/см}$ для (1) и $E=10 \text{ кВ/см}$ для (2,3).

и повышается точность не только измеренных Δn и P , но и расчетной величины \bar{M} (см. Приложение I). С другой стороны, увеличение E

до 10 кВ/см оправдано и тем, что величина порогового поля E' (см. разд. 3.3.2) для ЦТСЛ 10,5/65/35 (и тем более - ЦТСЛ 13/65/35) при $T=20^{\circ}\text{C}$ больше 10 кВ/см.

Сравнив кривые I на рис.3-15, 3-16, 3-17 (для ЦТСЛ 8/65/35) и кривые I на рис.3-18, 3-19, 3-20 (для ЦТСЛ 10/65/35) можно заключить, что их характер отличается весьма незначительно. Это потому,

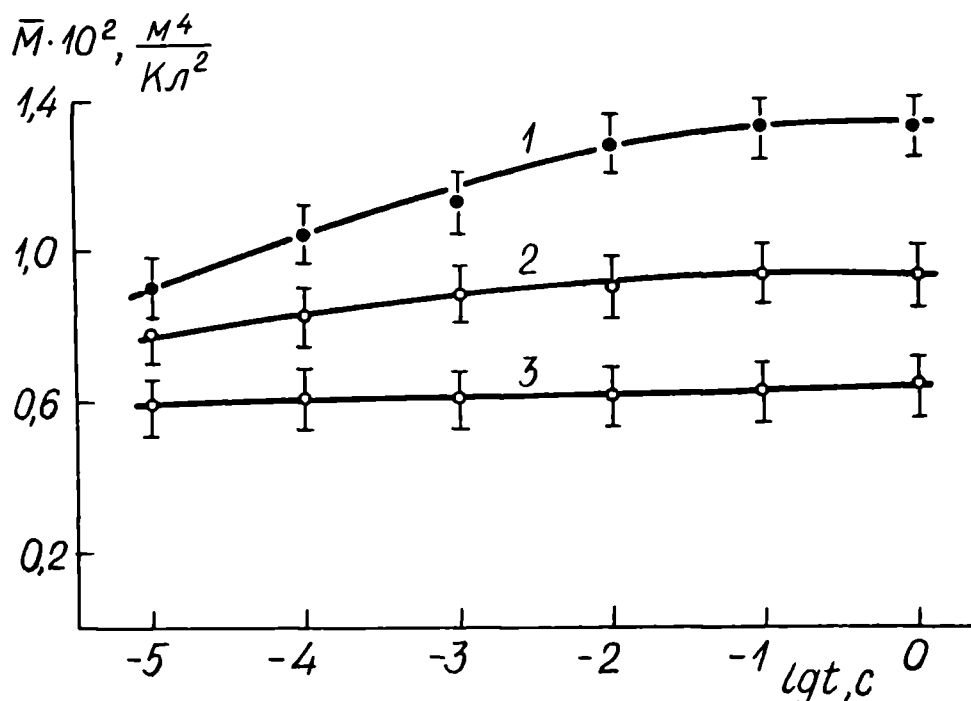


Рис.3-20. Временная зависимость ЭО-коэффициента \bar{M} для ЦТСЛ 10/65/35 (1), ЦТСЛ 10,5/65/35 (2) и ЦТСЛ 13/65/35 (3). $T=20^{\circ}\text{C}$; $\lambda=540\text{нм}$. $E=6\text{кВ/см}$ для (1) и $E=10\text{кВ/см}$ для (2,3).

что, хотя ФП для ЦТСЛ 10/65/35 ($T_{\Pi} \approx 20^{\circ}\text{C}$) и более размыт по отношению к ФП в ЦТСЛ 8/65/35 ($T_{\Pi} \approx 80^{\circ}\text{C}$) (см.Гл.IV), измерения для ЦТСЛ 10/65/35 проведены непосредственно при T_{Π} , а для ЦТСЛ 8/65/35 при $T=T_{\Pi}+7^{\circ}\text{C}$. Для ЦТСЛ 10,5/65/35 (при $T=20^{\circ}\text{C}$) ориентационные процессы, судя по кривым временных зависимостей $\Delta\bar{n}$, P , \bar{M} (см. кривые 2 на рис.3-18, 3-19, 3-20), выражены значительно слабее по сравнению, например, с ЦТСЛ 10/65/35, а для ЦТСЛ 13/65/35 они

практически отсутствуют вообще (см. кривые 3 на рис. 3-18, 3-19, 3-20). Квадратичный ЭО-эффект в последнем случае обусловлен в основном индуцированной поляризацией.

Временная зависимость $\Delta\bar{n}(t)$ (см. вспомогательный график на рис. 3-21) и $P(t)$ отсутствует также для керамики состава ЦТСЛ 12/40/60,

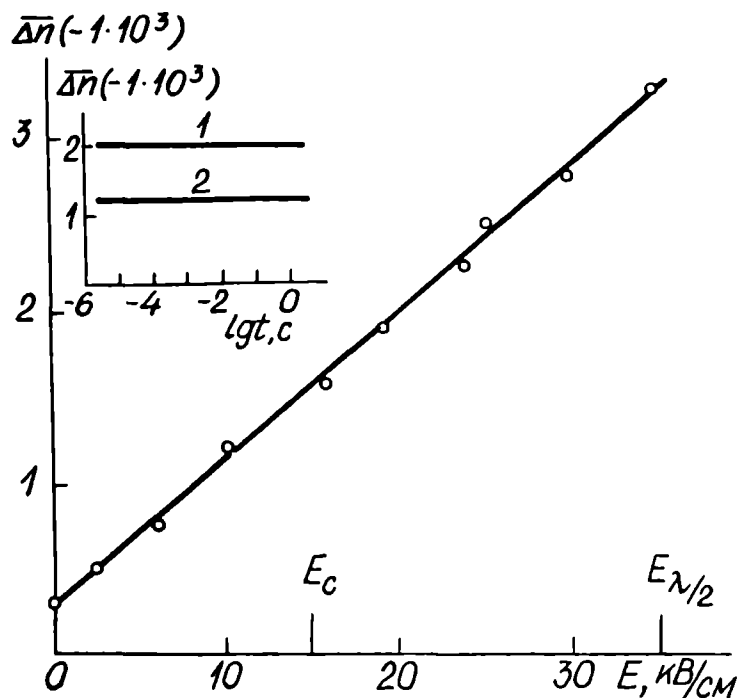


Рис. 3-21. Зависимость $\Delta\bar{n}(E)$ для предварительно поляризованной керамики ЦТСЛ 12/40/60. $T=20^{\circ}\text{C}$; $\lambda=664\text{нм}$; $t=100\text{мкс}$. На вспомогательном графике дана зависимость $\Delta\bar{n}(t)$ при $E=20\text{ кВ/см}$ (1) и $E=10\text{ кВ/см}$ (2).

однако физическая природа явления здесь другая. ЦТСЛ 12/40/60 является высококоэрцитивным материалом ($E_c \approx 15\text{ кВ/см}$) с тетрагональной симметрией структуры (см. рис. 1-1). Образец предварительно термически поляризовался в течение 1 час при $T=150^{\circ}\text{C}$. С целью получения однородной поляризации по площади исследования поляризующее поле интенсивностью 12 кВ/см прикладывалось к зазору между электродами шириной 2 мм. В дальнейшем, для исследования поперечного ЭО-эффекта на поляризованную область наносился более узкий зазор (шириной 100 мкм); $d=100\text{ мкм}$. В экспериментах

использовался униполярный режим воздействия импульсами электрического поля в направлении предварительной поляризации.

Четко выраженный линейный ЭО-эффект в поляризованной керамике ЦТСЛ I2/40/60 (см.рис.3-2I) обусловлен истинным линейным ЭО-эффектом в отдельных доменах материала, и вызван индуцированной поляризацией. По результатам измерения $\Delta\bar{n}(E)$ при $t = 100$ мкс по формуле (I-26) рассчитано значение эффективного линейного ЭО-коэффициента $\bar{r} = (1,10 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$ м/В (это в среднем несколько меньше значений \bar{r} для ЦТСЛ I2/40/60, заданных в табл.I-I). Определено также значение полуволновой напряженности $E_{\lambda/2} \approx 35$ кВ/см для исследованного образца; $\Delta\bar{n}$ при этом равно $3,32 \cdot 10^{-3}$.

В ы в о д ы

Основные выводы из настоящей главы сделаны исходя из характера ФП в исследуемой керамике.

1. Для составов с $X > 4$ имеет место размытый ФП; степень размытия особенно усиливается для $X > 7$. О последнем свидетельствует:

- постепенное уменьшение $\epsilon_{\text{макс}}$ и размытие формы кривых $\epsilon(T)$ с увеличением X ;

- выполнение квадратичной зависимости (I-I3) в широком интервале температур выше T_M ; увеличение параметра δ с ростом X ;

- уменьшение значений эффективных квадратичных ЭО-коэффициентов \bar{R} и \bar{M} с увеличением X .

2. В ЦТСЛ X/65/35 установлен ряд свойств, характерных также для монокристаллов с РФП :

- частотная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(f)$;

- отсутствие аномалий в области Φ II в температурной зависимости коэффициента поглощения $\alpha(T)$ и ширины запрещенной зоны $E_g(T)$;

- линеаризация квадратичного ЭО-эффекта (при $T > T_{II}$) с увеличением E ;

- сильное возрастание значений квадратичного ЭО-коэффициента \bar{R} и линейного ЭО-коэффициента \bar{r} с приближением к T_{II} со стороны высоких температур;

- температурная зависимость $\bar{M}(T)$;

- выраженная временная зависимость эффективного двупреломления $\Delta\bar{n}(t)$, поляризации $P(T)$ и ЭО-коэффициента $\bar{M}(t)$; ослабление этих зависимостей с ростом температуры T и с увеличением концентрации лантана X в образцах свыше 10 ат.%;

3. Для ЦТСЛ X/65/35 обнаружен ряд особенностей диэлектрических, оптических и ЭО-параметров

- повышенная чувствительность материала к внешним воздействиям (здесь - к электрическому полю) при $X \approx 8$, установленная по максимуму зависимостей $\Delta\bar{n}(X)$ и $P(X)$;

- появление дополнительного пика на кривых $\epsilon(T)$ в области T_{II} для ЭП-образцов;

- невозможность описания спектров поглощения правилом Урбаха;

- особенности "распада" ЭП-состояния (изученного по кривым $\Delta\bar{n}(T)$) для образцов с концентрацией $X=7-10$ ат.% лантана.

Г Л А В А I V

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ
СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЦТСЛ X/65/35

Как следует из выводов Гл.Ш, существует качественная связь между исследованными физическими параметрами и характером ФП в ЦТСЛ X/65/35 (см.разд. I.3, I.4, Гл.Ш), хотя в целом вопрос о микроскопической природе и кинетике ФП в ЦТСЛ еще нельзя считать окончательно решенным.

4.1. Экспериментальные результаты, их интерпретация

Для уточнения фазовой диаграммы ЦТСЛ X/65/35 нами проведено рентгеноструктурное исследование и изучены упругие свойства материалов /197-199/. Чтобы установить природу и особенности ФП и количественно оценить ряд характерных параметров исследуемых СЭТР (скачок спонтанной поляризации P_{sc} при ФП, температуру T_0 и постоянную C_W Кюри-Вейсса, степень размытия ФП ξ , сегнето-стабильность ζ), проведено измерение теплового расширения образцов, проницаемости ϵ в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ) и исследование диэлектрических свойств при высоком гидростатическом давлении (ГД) /199/. Для полноты информации изучались также электромеханические свойства /9,197,198/ и на электронном микроскопе было проведено предварительное исследование образования доменной структуры в образцах под действием поля /199/.

4.1.1. Рентгеноструктурное исследование

Рентгенограммы для ПП-образцов с $X \leq 8$ в ГД-состоянии одно-

значно указывают на ромбоэдрическое (P) искажение ячейки. Концентрационные зависимости линейного параметра ячейки a и ромбоэдрического угла α' приводятся на рис.4.1.

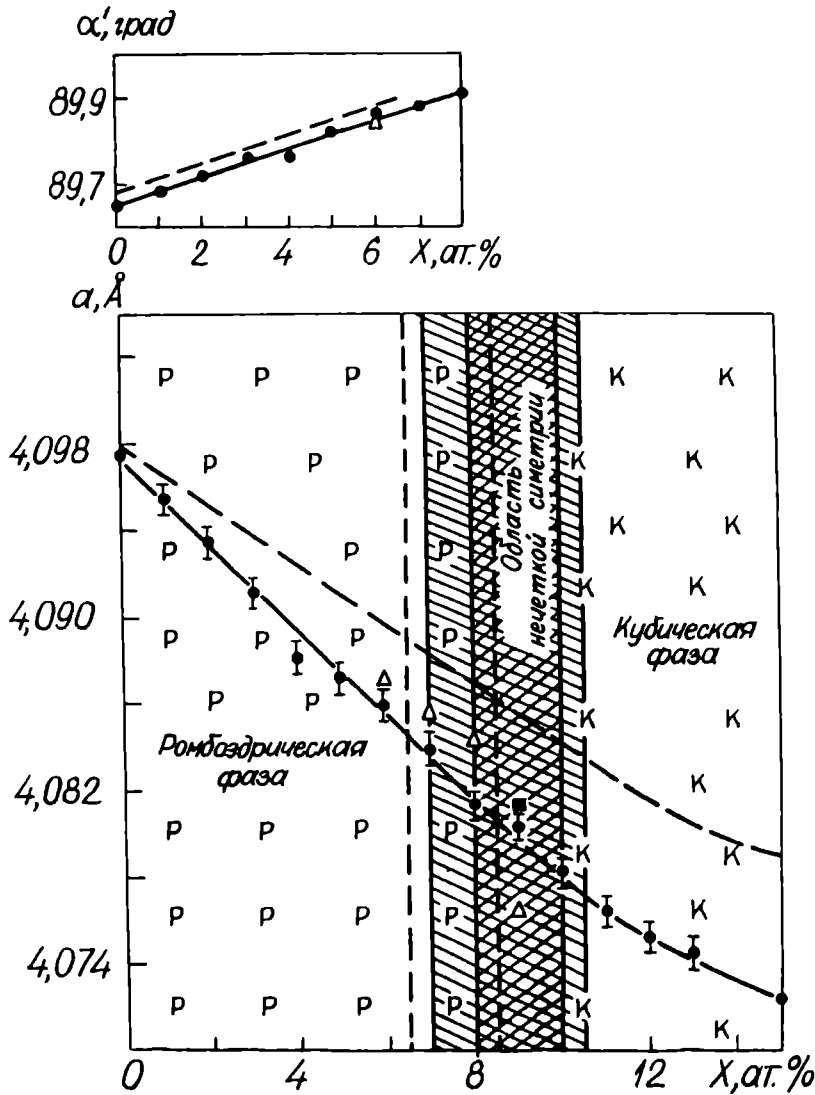


Рис.4-1. Концентрационная зависимость линейного параметра ячейки a и ромбоэдрического угла α' для ГП-образцов ЦТСЛ X/65/35 в ТД-состоянии. $T=20^{\circ}\text{C}$. Сплошная линия - экспериментальные данные; прерывистая линия - результаты из работы /136/; \blacktriangle , \blacksquare - экспериментальные точки из /147, 212/, соответственно; области - заштрихованная, накрест заштрихованная и между вертикальными прерывистыми линиями - "области нечеткой симметрии" для образцов, изготовленных по ОКТ, методом ГП (настоящая работа) и по результатам /139/, соответственно.

Образцы с $X=7;8$ были также предварительно поляризованы в полях до 40 кВ/см (структурное исследование проводилось при снятом поле, т.е. на керамике, находящейся в ЭП-состоянии). В результате никаких признаков, указывающих на фазовые превращения не обнаружено. Интересно, что наряду с небольшим изменением α' наблюдается также незначительное уменьшение объема элементарной ячейки V .

ГП-керамика с $X \geq 10$ характеризуется кубической (K) структурой (α в зависимости от X дается на рис.4-1) и не проявляет структурных изменений вплоть до $E=40$ кВ/см.

Состав ЦТСЛ 9/65/35 в ГД-состоянии обладает K -структурой. При поляризации полем $E=6$ кВ/см происходит искажение структуры, и анализ набора соответствующих сложных профилей дифракционных линий однозначно приводит к выводу о наличии моноклинного (M) типа искажения (см. рис.4-2 и табл. 4-1). Дальнейшее увеличение

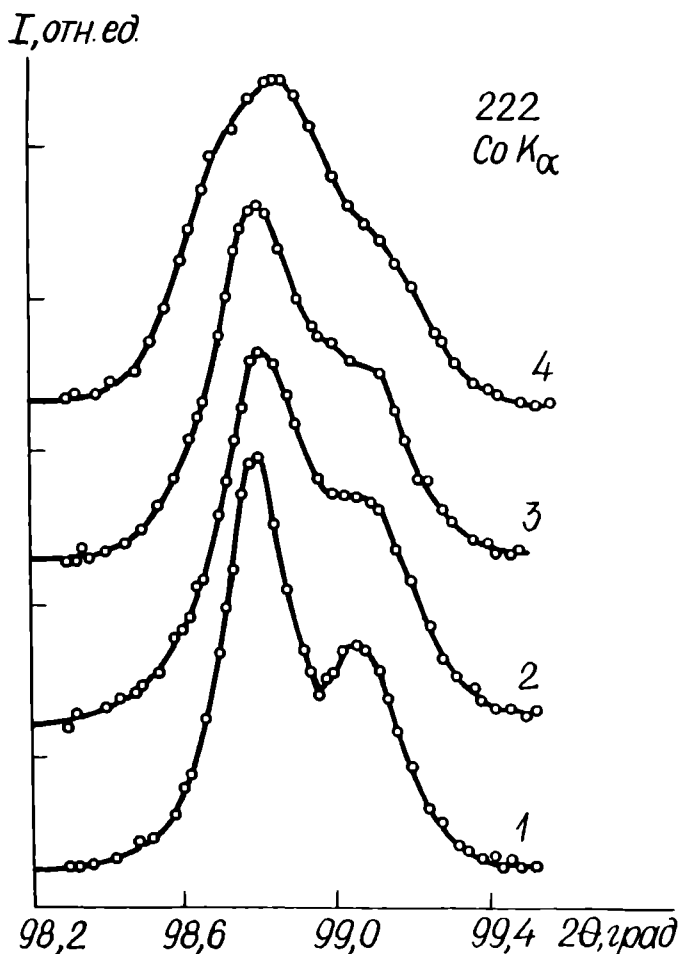


Рис.4-2. Изменение профиля дифракционной линии $(222)CoK\alpha$ для образца ГП-керамики ЦТСЛ 9/65/35 в зависимости от поляризующего поля E при $T=20^\circ\text{C}$. 1 - $E=0$; 2 - $E=6$; 3 - $E=20$; 4 - $E=40$ кВ/см.

сопровождается увеличением искажения и уменьшением V .

Таблица 4-1

Параметры ячейки для образцов ГП-керамики состава ЦТСЛ 9/65/35 в зависимости от величины поляризующего поля E

E , кВ/см	Линейные параметры		Моноклинный угол β , град	Объем ячейки V , Å^3
	a , Å	b , Å		
0	4,081	4,081	90,00	67,96
6	4,083	4,076	89,93	67,95
20	4,083	4,076	89,89	67,95
40	4,086	4,070	89,84	67,94

Таблица 4-2

Параметры моноклинной ячейки для образца ГП-керамики состава ЦТСЛ 9/65/35 в зависимости от температуры

T , $^{\circ}\text{C}$	Линейные параметры		Моноклинный угол β , град	Объем ячейки V , Å^3
	a , Å	b , Å		
20	4,081	4,081	90,00	67,96
-50	4,082	4,077	89,92	67,95
-100	4,082	4,076	89,88	67,92
-170	4,082	4,073	89,82	67,87

С целью уточнения природы индуцируемой полем M -фазы для составов с $8 \leq X \leq 10$ проводились измерения структурных параметров при постоянном снижении T от комнатной до -170°C . Для ЦТСЛ 8/65/35, имеющего при $T=20^{\circ}\text{C}$ P -симметрию, наблюдается изменение

характера искажения дифракционных линий, и при $T = -170^{\circ}\text{C}$ можно выявить M -симметрию (рис. 4-3). ЦТСЛ 9/65/35, обладающий при $T = 20^{\circ}\text{C}$ K -симметрией, переходит в M -фазу уже при $T < -50^{\circ}\text{C}$ (рис. 4-3); характер искажения дается в табл. 4-2. Для ЦТСЛ 10/65/35 охлаждение до -170°C приводит лишь к незначительному изменению симметрии решетки (не поддающемуся количественной или качественной оценке). При $X > 10$ изменение симметрии уже не выявляется.

Образцы с $X \geq 7$, изготовленные по ОКТ, характеризуются рядом особенностей. Например, для ЦТСЛ 7-8/65/35 в ТД-состоянии обнаружено сосуществование M - и P -фаз, однако поляризующее поле приводит к образованию преимущественно P -фазы (параметры ячейки после воздействия полем $E = 40$ кВ/см $a = 4,084 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $\alpha' = 89,84^{\circ}$ и $a = 4,082 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $\alpha' = 89,87^{\circ}$ для составов ЦТСЛ 7/65/35 и ЦТСЛ 8/65/35, соответственно). ЦТСЛ 9/65/35 в ТД-состоянии обладает псевдокубической (K') ячейкой с параметрами $a = b = c = 4,0807 \pm 0,0004 \overset{\circ}{\text{Å}}$ и угловым искажением $\beta > 89,93^{\circ}$. Вследствие поляризации M -искажение увеличивается, при этом численные значения параметров ячейки аналогичны полученным для ГП-образцов этого же состава (табл. 4-1). Наконец, K -структура образцов ЦТСЛ 10/65/35 после воздействия полем $E = 40$ кВ/см незначительно искажается, однако природу искажения установить не удается, не говоря уже о проведении количественных оценок. Следует отметить, что во всем интервале X абсолютные значения параметров структуры образцов для обеих технологий практически совпадают с некоторой тенденцией увеличения (в пределах 0,05%) для ГП-керамики с $X \geq 10$.

4.1.2. Исследование микроструктуры на электронном микроскопе

Изучались образцы ГП-керамики ЦТСЛ 8/65/35. В ТД-состоянии

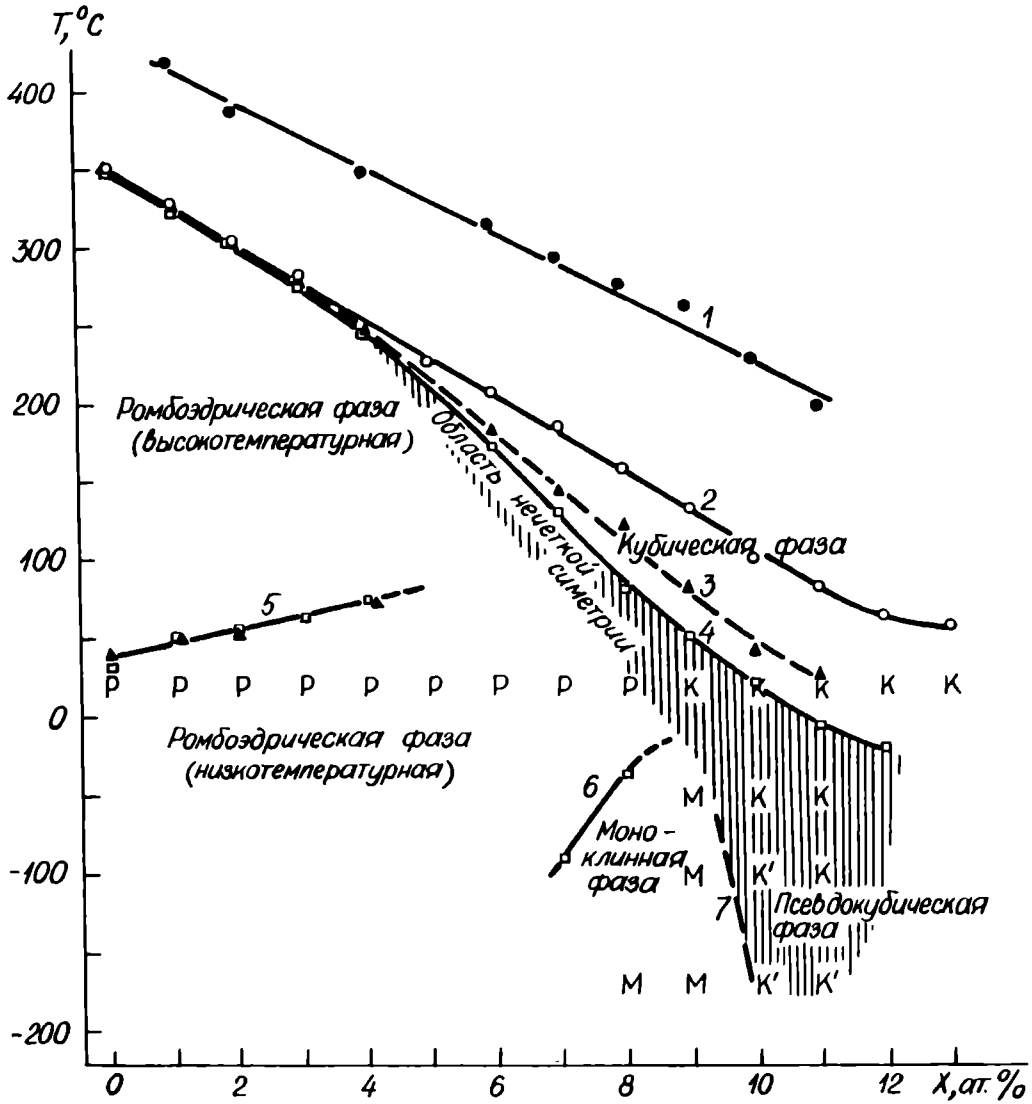


Рис. 4-3. Фазовая диаграмма — результаты измерений для неполяризованных образцов ГП-керамики ЦТСЛ X/65/35. 1 — $T_0(\lambda)$ — по измерениям на СВЧ; 2 — $T_M(\lambda)$ — по диэлектрическим измерениям (1кГц); 3 — $T_{II}^{\alpha}(\lambda)$ — по измерениям теплового расширения; 4 — $T_{II}^{\gamma}(\lambda)$ — по измерениям упругих свойств; 4,5,6 — фазовые границы; 7 — условная фазовая граница; заштрихованная область — "область нечеткой симметрии".

● — измерения на СВЧ; ○ — диэлектрические измерения (1кГц); ▲ — измерения теплового расширения; □ — измерения упругих свойств; P, M, K, K' — экспериментальные точки рентгеноструктурного исследования.

наблюдаются лишь границы зерен (рис.4-4). В ЭП-состоянии (после поляризации при $E=6-12$ кВ/см) в зернах выявляется "пузырькообразная" микроструктура (рис.4-5); диаметр "пузырьков" около $0,1$ мкм.

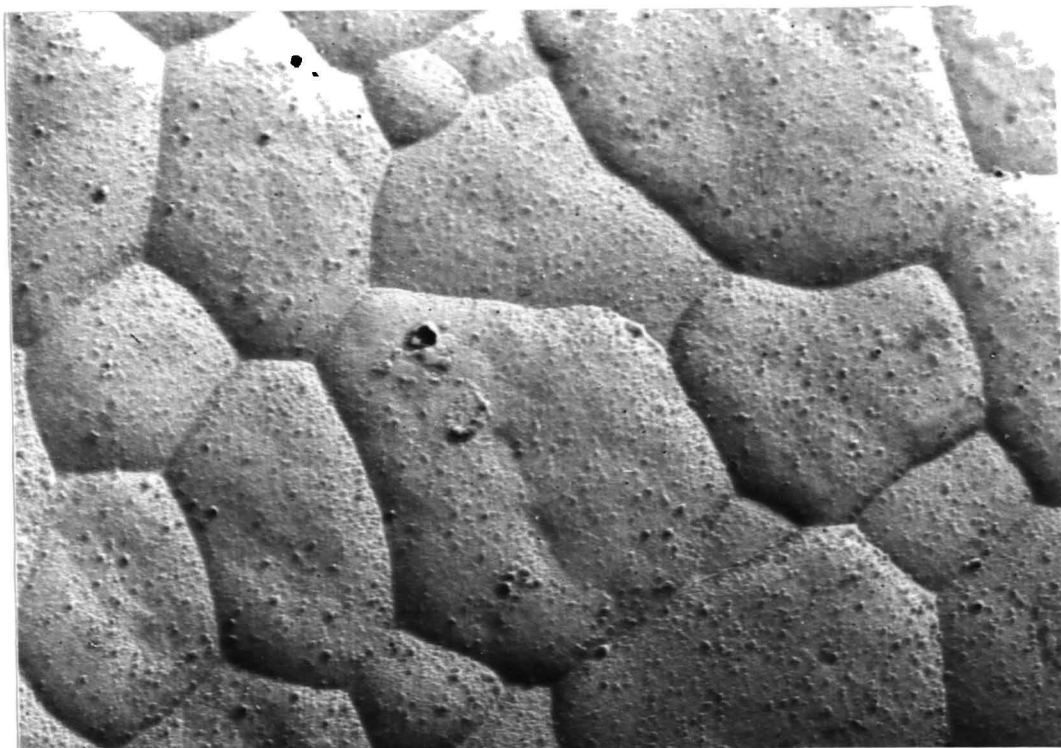


Рис.4-4. Микроструктура образца ЦТСЛ 8/65/35 в ТД-состоянии.
 $T=20^{\circ}\text{C}$. Увеличение 20.000.

Хотя природа "пузырьков", получаемых при $E=6-12$ кВ/см пока однозначно не установлена, можно полагать, что они отражают весьма сложную микроструктуру "смеси" микродоменов и не оформленного окончательно макродоменного рисунка (см.разд.4.4.2) ^{ж)}. После воздействия полем $E=20-30$ кВ/см появляется четко выраженная ориентированная полосообразная доменная структура (рис.4-6). Полосы шириной в среднем более $0,3$ мкм в большинстве случаев перерастают границы зерен, что является прямым доказательством повышенной чувствительности исследуемой керамики к воздействию электрического поля.

^{ж)} Очевидно, при $E < 6$ кВ/см возникают отдельные микродомены.

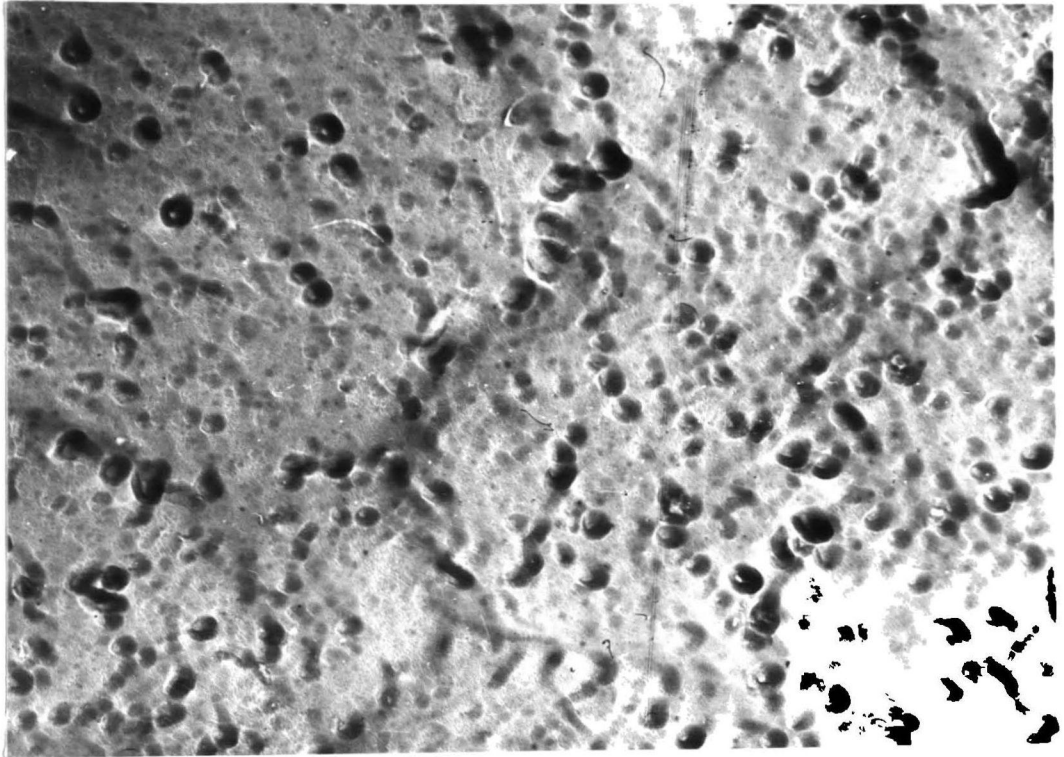


Рис. 4-5. Микроструктура образца ЦТСЛ 8/65/35 в ЭП-состоянии.
 $E=6$ кВ/см; $T=20^{\circ}\text{C}$. Увеличение 28.000.

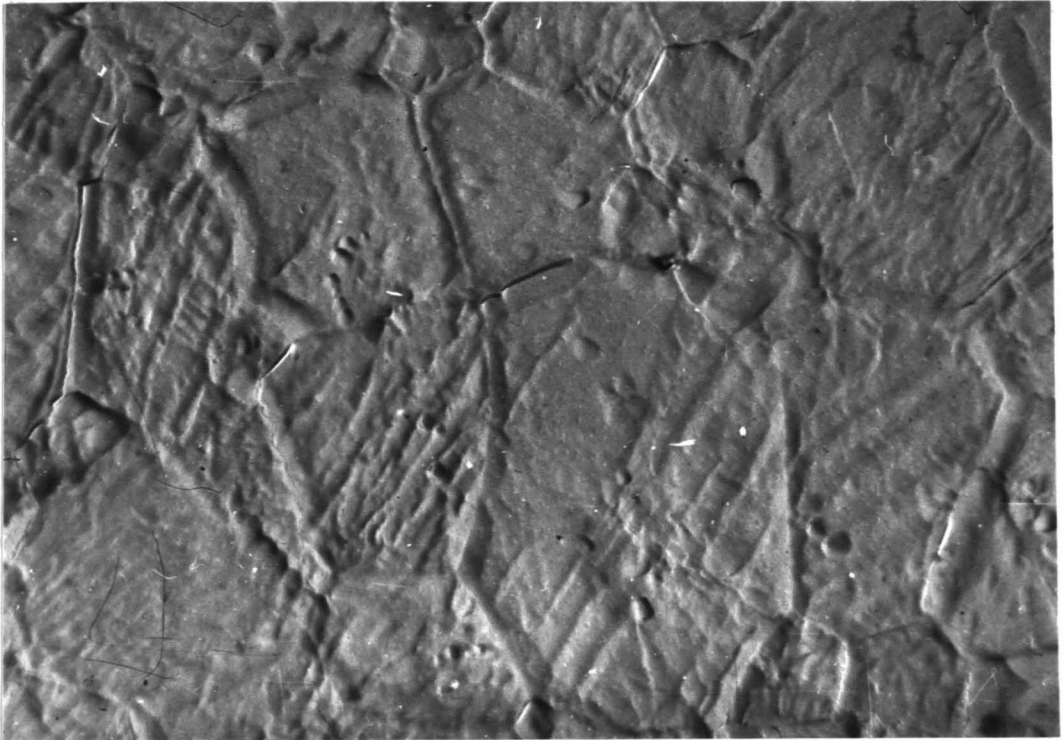


Рис. 4-6. Микроструктура образца ЦТСЛ 8/65/35 в ЭП-состоянии.
 $E=30$ кВ/см; $T=20^{\circ}\text{C}$. Увеличение 20.000.

4.1.3. Упругие и электромеханические свойства

Для образцов снималась температурная зависимость частоты основного радиального резонансного колебания $f_{R,1}(T)$. По минимуму на кривой $f_{R,1}(T)$ определялась T_{Π}^Y — температура $\Phi\Pi$ по данным упругих характеристик; зависимость $T_{\Pi}^Y(X)$ дается на рис. 4-3 (кривая 4). Концентрационные зависимости коэффициента Пуассона σ (рис.4-7, кривая 2) и модули объемной упругости K характеризуются минимумом при $X \approx 7$, а объемная сжимаемость K^{-1} , соответственно, максимумом (рис.4-7, кривая 3) в области той же концентрации (измерения проводились при $T=20^\circ\text{C}$).

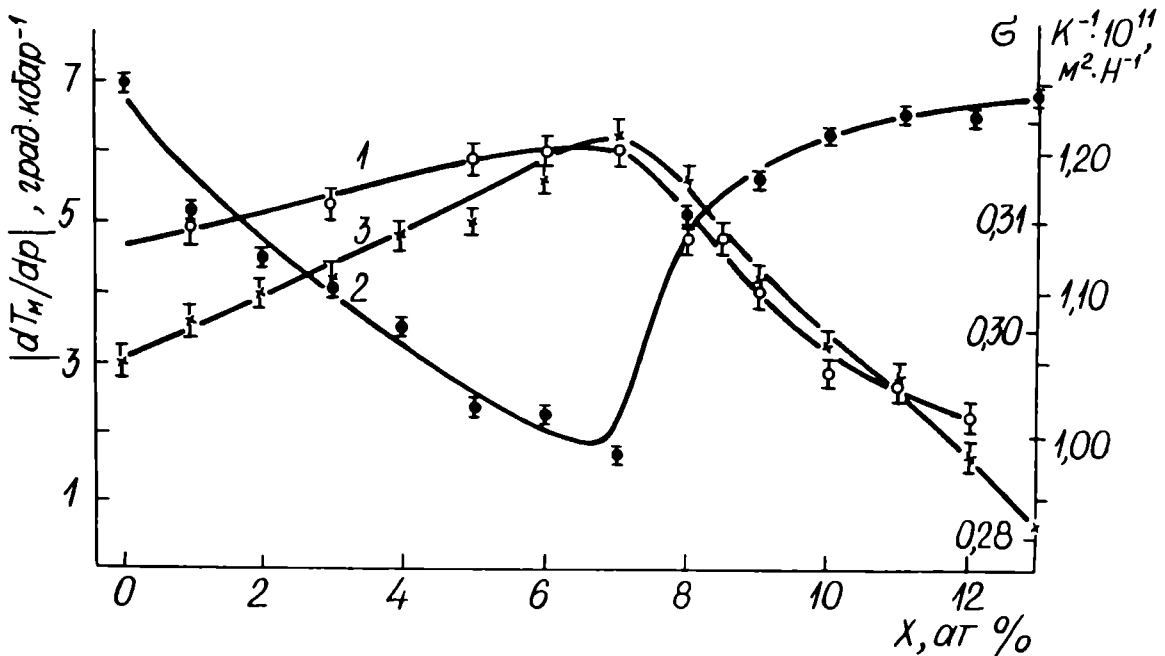


Рис.4-7. Концентрационные зависимости сдвига $|dT_m/dp|$ (1), коэффициента Пуассона σ (2) и объемной сжимаемости K^{-1} (3) при 20°C для ГИ-керамики ЦТСЛ X/65/35. Δ — экспериментальная точка из [213].

Значения K^{-1} , измеренные при $T=T_{\Pi}+70^\circ\text{C}$, имеют тенденцию уменьшаться практически по линейному закону ($\approx 0,01 \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1} / \text{ат.}\%$) с увеличением X (табл.4-3).

По дополнительной аномалии (минимуму) на кривых $f_{R,1}(T)$ при $X \leq 4$ весьма четко обнаруживается ФП между высокотемпературной (ВТ) и низкотемпературной (НТ) P -фазами (рис.4-3, фазовая граница 5). Другой дополнительный (хотя и слабо выраженный) минимум на кривых $f_{R,1}(T)$, обнаруживаемый в области концентраций $7 \leq X \leq 8$, выявляет, по-видимому, существование границы между P - и M -фазами (рис.4-3, фазовая граница 6).

Таблица 4-3.

Некоторые экспериментальные и расчетные параметры для образцов П-керамики ЦТСЛ X/65/35

Х, ат.%	Параметр $\frac{\Delta l_{sc}}{l}$ $\cdot 10^4$	$\alpha_{ан}(T_n^\alpha)$ $\cdot 10^6$ град $^{-1}$	ξ , град	$D_{расч}$, град	$D_{эксп}$, град	P_{sc} , $\frac{мкКл}{см^2}$	$\zeta \cdot 10^{-3}$, СТСЭ	$K^{-I} \cdot 10^{II}$, $м^2/л$
0	0,40	5,1	1,96	6,90	7,0	7,7	1,35	1,11
1	0,37	4,5	2,06	7,25	7,5	7,2	1,23	1,10
2	0,23	1,7	3,38	11,90	13,0	5,6	0,94	1,09

Примечание: $\Delta l_{sc}/l$ - скачок спонтанной деформации при ФП; $\alpha_{ан}(T_n^\alpha)$ - амплитуда пика аномалии коэффициента линейного теплового расширения при T_n ; ξ - степень размытия ФП; $D_{расч}$ и $D_{эксп}$ - расчетная и экспериментально полученная полная ширина пика $\alpha_{ан}$ по температуре на уровне половины максимума данного экстремума; P_{sc} - скачок спонтанной поляризации при ФП; ζ - сегнетоустойчивость; K^{-I} - объемная сжимаемость, измеренная при $T_M + 70^\circ C$.

Сегнетокерамика ЦТСЛ X/65/35, особенно композиции с $X \approx 8$, т.е. составы наиболее чувствительные к внешним воздействиям (см. разд. 3.3.1, рис.3-8), характеризуются сильно выраженными электромеханическими свойствами. На рис.4-8 приведены результаты исследова-

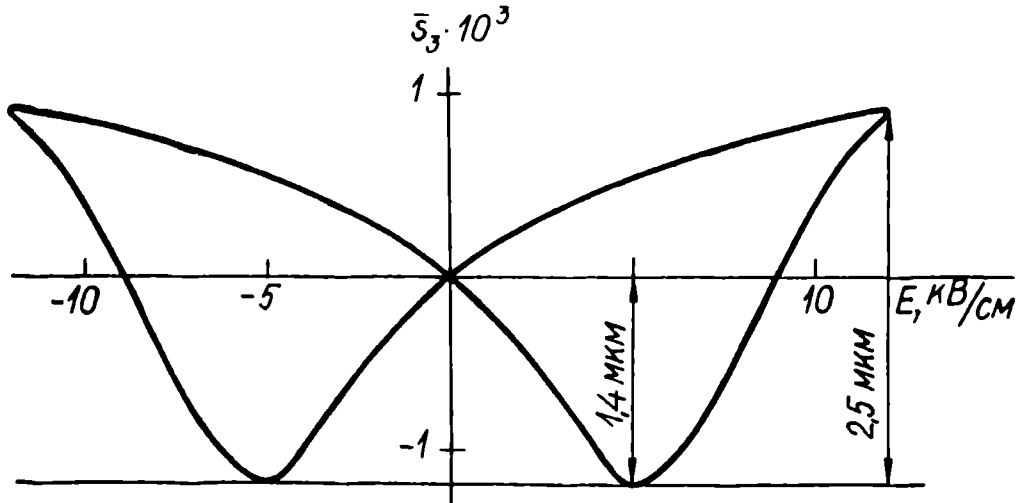


Рис.4-8. Петля деформации для ЦТСЛ 8/65/35. Толщина образца $d=1,13$ мм; $T=20^\circ\text{C}$.

ния деформации \bar{s}_3 в зависимости от E для ЦТСЛ 8/65/35. Глубина минимума в районе E_c составляет 1,4 мкм, общая амплитуда деформации достигает 2,5 мкм (при воздействии $E=12$ кВ/см в направлении измерения деформации; толщина образца - 1,13 мм). Отметим, что практически такие же значения \bar{s}_3 (около $2,2 \cdot 10^{-3}$) получены в /214/ для ЦТСЛ 7/65/35.

Керамика ЦТСЛ 8/65/35 характеризуется также максимальными значениями коэффициента электромеханической связи k_p в ряду ЦТСЛ X/65/35 - в пределах 0,5-0,6 (при $T=20^\circ\text{C}$). Измерения проводились по методу резонанса-антирезонанса на ЭП-образцах. Полученная нами величина k_p близка к данным из /104/, однако уступает очень высокому значению (около 0,68) для ЦТСЛ 8/65/35, сообщаемому в новейшей работе /140/.

4.1.4. Диэлектрическая проницаемость в диапазоне СВЧ

Из полученных результатов измерения $\epsilon(T)$ определялись параметры так называемого "обобщенного" закона Кюри-Вейсса

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_L + C_W (T - T_0)^{-1}, \quad (4-1)$$

где ε_L — независимая от T часть ε . Установлено, что T_0 сильно уменьшается с увеличением X ($\approx 21,3$ град/ат.%) (рис.4-3, кривая 1), в то время как C_W от X практически не зависит (рис. 4-9); ε_L равно ≈ 15 . Для всех составов $T_0 > T_M$ (рис.4-3), разность $T_0 - T_M$ возрастает *) с концентрацией X (рис.4-9, кривая 2).

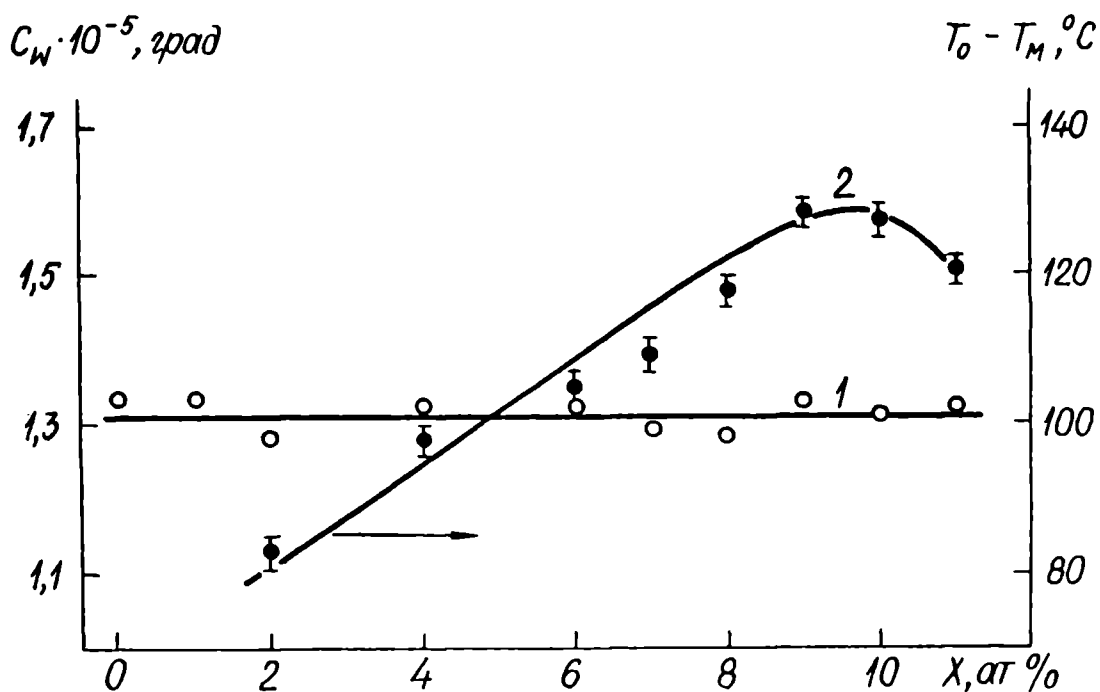


Рис.4-9. Концентрационные зависимости диэлектрических параметров для образцов ГП-керамики ЦТСЛ $X/65/35$.

1 — C_W ; 2 — $T_0 - T_M$.

*) Уменьшение $T_0 - T_M$ для $X=10$; II скорее следует считать особенностью конкретных исследованных образцов (ср.рис.4-3, кривые 1,2).

4.1.5. Диэлектрические свойства при высоким гидростатическом давлении

Кривые $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ при различных ГД снимались в режиме охлаждения. В качестве примера приводятся экспериментальные результаты для ЦТСЛ 8,5/65/35 (рис.4-10). С ростом ГД кривые $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ сдвигаются в область более низких температур, одновременно наблюдается размытие и снижение максимума ϵ . На концентрационной зависимости dT_M/dp , характеризующей сдвиг T_M под действием ГД, выявляется максимум в области $X \approx 7$ (рис.4-7, кривая I).

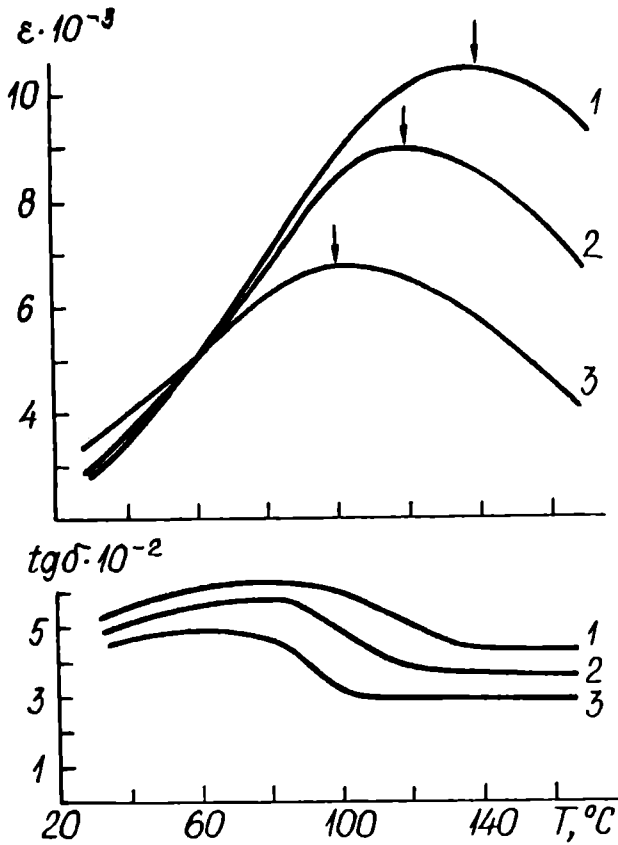


Рис.4-10. $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ для ГП-керамики ЦТСЛ 8,5/65/35 при различных ГД. 1 - 0; 2 - 4; 3 - 8 кбар.

4.1.6. Тепловое расширение

Дифференцирование температурной зависимости относительного линейного теплового расширения $\Delta l/l(T)$ приводит к температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения

$\alpha_T(T)$. В качестве иллюстрации приведена зависимость $\alpha_T(T)$ для ЦТСЛ 0/65/35 ^{ж)} (рис.4-IIa) и ЦТСЛ 8/65/35 (рис.4-IIб).

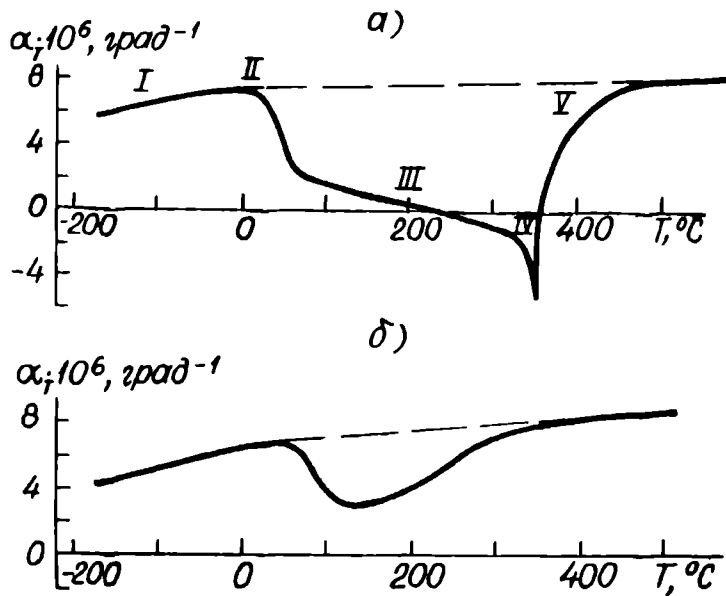


Рис.4-II. Зависимость $\alpha_T(T)$ для III-керамики. а) ЦТСЛ 0/65/35; б) ЦТСЛ 8/65/35.

4.2. Уточнение фазовой диаграммы для неполяризованных образцов

Рентгеноструктурные исследования, проведенные на образцах ЦТСЛ X/65/35, подтверждают мнение Кива /I39, I47/, что "полиморфизм" /I36/ не является характерной особенностью керамики ЦТСЛ. Действительно, сосуществование двух фаз (*P* и *M*) обнаружено лишь в ТД-образцах состава ЦТСЛ 7-8/65/35, изготовленных по ОКТ. В настоящей работе вводится понятие "область нечеткой симметрии"

^{ж)} Выбор состава ЦТСЛ 0/65/35, т.е. не модифицированного лантаном, здесь определяется только большей наглядностью интерпретации; аналогичный ход кривых $\alpha_T(T)$ имеет место и для ЦТСЛ X/65/35, где X=1,2,3.

("ОНС") (заштрихованная область на рис.4-1, 4-3), которая в общем случае включает в себя композиции, обладающие хотя бы одним из (или совокупностью) следующих признаков 1) меняется симметрия фазы (или фазовый состав) в ЭП-состоянии по сравнению с ТД-состоянием; 2) имеет место сосуществование фаз; 3) нельзя рентгенографически четко выявить структуру материала в ТД- (а иногда и в ЭП-) состояниях. Характерные примеры : 1) ГП-образцы с $8 \leq X \leq 10$, которые из *K*-фазы в ТД-состоянии переходят в *M*-фазу в ЭП-состоянии (рис.4-1, 4-3); 2) ТД-образцы ЦТСЛ 7-8/65/35, изготовленные по ОКТ; 3) образцы ГП-керамики ЦТСЛ 10/65/35 при охлаждении из ТД-состояния до -170°C (рис.4-3).

Ширина "ОНС" сильно чувствительна к технологии получения образцов. Например, при 20°C для образцов, изготовленных по ОКТ, "ОНС" шире ($7 < X < 10,5$) (заштрихованная область на рис.4-1) по сравнению с ГП-керамикой ($8 < X < 10$) (накрест заштрихованная область на рис.4-1). Возможно, что это свидетельствует о большей однородности последних. Сдвиг по оси концентрации при сохранении одинаковой с нашими данными ширины "ОНС" обнаруживается при сравнении с результатами /139/ ($6,5 < X < 8,5$) - см. область между вертикальными прерывистыми линиями на рис.4-1. Особенности технологии можно объяснить также некоторое отличие значений параметров элементарной ячейки для образцов в ТД-состоянии (см. сравнение результатов настоящей работы (сплошные линии), работы /136/ (прерывистые линии) и работы /147/ (треугольники) на рис. 4-1). Здесь уместно добавить, что полученные нами значения параметров ячейки для ЦТСЛ 9/65/35 в пределах экспериментальных ошибок хорошо совпадают с данными /212/. Возможно, что технологические отличия проявляются и в ряде других результатов, в том числе в установленном нами уменьшении V для образцов ГП-кера-

мики ЦТСЛ 7-9/65/35 при переходе из ТД- в ЭП-состояние (табл. 4-1), в то время как в /136, 147/ сообщается о противоположной тенденции (увеличении V). Во всяком случае установленное нами ранее в /197/ уменьшение макроскопического объема образцов (по результатам измерения деформации) сейчас приобретает "микроскопическое" объяснение. На основании рассмотренного выше уменьшения объема элементарной ячейки интересно заметить, что для согласования противоречивых данных /139, 147/, с одной стороны, и Смита /145/ (результаты, аналогичные /197/), с другой стороны, Мейтцлеру в /155/ пришлось пользоваться гипотезой о кристалло-графических сдвигах (см. разд. I-4).

В настоящей работе на примере ЦТСЛ 9/65/35 показана возможность перехода от K - к M -фазе не только в результате воздействия полем, как это утверждалось в /139, 147/, но также при понижении температуры (рис. 4-3). Характер наблюдаемого искажения (табл. 4-2) совпадает с ранее обнаруженным для этого же состава в зависимости от E (табл. 4-1). Следовательно, можно полагать, что полем индуцируется та же низкотемпературная M -фаза. Для $X \geq 10$ рентгенографически установить моноклинность уже не удастся (материал находится в K' -фазе - см. рис. 4-3). M - и K' -фазы разделяются условной фазовой границей (кривая 7 на рис. 4-3). В отличие от /139, 147/, установлен также переход от P - к M -фазе при охлаждении образцов (в частности, для ЦТСЛ 8/65/35). Наличие перехода от P - к M -фазе (см. фазовую границу 6 на рис. 4-3) подтверждается также исследованием упругих характеристик, которые, как известно, весьма чувствительны к полиморфным превращениям в сегнетокерамике /71/. Комбинация этих двух экспериментальных методов повышает эффективность исследования фазовой диаграммы в аспекте уточнения границ между фазами. О чувствительности кон-

кретно использованной в работе методики исследования упругих свойств свидетельствует возможность определения фазовых границ 5 и 6, а также температуры T_{II}^Y (см.рис.4-3) на ТД-образцах (в /I36,I39/ использовалась ЭП-керамика).

По нашему мнению измерение T_{II}^Y на неполяризованных образцах является одним из наиболее точных методов определения T_{II} (T_{II} является также верхней температурной границей "ОНС") (см.рис. 4-3). Напомним, что T_{II} можно определить также при нагревании ЭП-образцов по спаду Δn и $P_{ост}$, максимуму $tg\delta$ и дополнительному минимуму на кривых $\epsilon(T)$ (см.разд. I.4, 3.1, 3.3.1).

Нижняя температурная граница "ОНС" ($T_{ОНС}$) для всего ряда ЦТСЛ X/65/35 пока еще четко не установлена (на рис.4-3 проведена экстраполяция из точки с координатами $X \approx 4$, $T \approx 240^\circ C$ - данные из измерений упругих характеристик и теплового расширения, к точке $X \approx 8$, $T \approx 20^\circ C$ и условной фазовой границе 7 (рентгеноструктурное исследование)). $T_{ОНС}$ можно определить также по изменению (увеличению) рассеяния света и появлению деполаризованного компонента рассеянного света в ТД-образцах в режиме охлаждения.

Рядом особенностей (по сравнению с литературными данными) характеризуются концентрационные и температурные зависимости упругих модулей K и G . Во-первых, минимум на кривых $K(X)$ и $G(X)$ наблюдается нами при $X \approx 7$ (рис.4-7), в то время как в /I36,I58/ это имеет место при $X \approx 8$. Во-вторых, в /I36,I58/ сообщается об аномально низких значениях коэффициента Пуассона ($\nu \approx 0,11$) в области $X \approx 8$ (в наших экспериментах $\nu_{мин} \approx 0,29$ - см.рис.4-7, кривая 2). Столь низкие значения ν , полученные в пределах ряда ЦТСЛ X/65/35 /I36,I58/, а также аналогичные ($\approx 0,15$) для ряда ЦТСЛ 7,5/У/100-У в области $Zr/Ti \approx 65/35$ /I39,215/, настораживают. Действительно, ранее для сегнетокерамики установлено

$\beta_{\text{предельное}} \approx 0,2$ /71,158/, что характерно для материала в неискаженной (идеальной) K -фазе. Для объяснения указанных различий следует подробно проанализировать технологические особенности получения ЭОСЖ и различные методики исследования.

Возрастание K^{-1} при увеличении χ от 0 до 7 (рис.4-7, кривая 3) можно связать с возрастанием числа вакансий в ЦТСЛ /158/. Поведение упругих свойств при $\chi > 7$ напоминает их поведение для СЭТР типа $(Sr, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Sn)O_2$, где с ростом второго компонента K^{-1} падает, а β значительно возрастает /71/, свидетельствуя о возрастании "жесткости" системы.

Данные о параметрах "обобщенного" закона Кюри-Вейсса (4-1) для ЦТСЛ (а также для ЦТС) в литературе, насколько нам известно, отсутствуют. Отдельные работы в этом направлении /216-218/ характеризуются недостаточной строгостью постановки эксперимента (проведение измерений в непосредственной близости к ФП и в недостаточно широком интервале температур, применение относительно низких частот); при этом исследовался только классический закон Кюри-Вейсса (I-II), т.е. пренебрегали величиной ϵ_L . Интересным экспериментальным фактом является независимость C_W от χ (рис.4-9), в то время как $T_0(\chi)$ (рис.4-3, кривая I) меняется значительно. В "классических" СЭТР на основе $BaTiO_3$, $PbTiO_3$,

также для системы $Pb(Mg, Ni)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (характеризующейся сильно размытым ФП), установлено монотонное и совпадающее (рост или уменьшение) поведение $T_0(\chi)$ и $C_W(\chi)$, хотя и $C_W(\chi)$ меняется значительно меньше /195/. Объяснение такого поведения T_0 и C_W может быть дано при помощи выражений

$$T_0 = \frac{\beta N \alpha^* - 1}{3k b/a^2} \quad (4-2) \quad C_W = \frac{4\pi N \alpha^*}{3k b/a^2}, \quad (4-3)$$

полученных на основе модели элементарного ангармонического осцил-

лятора (АО) /58,226/, где β – фактор Лорентца, N – число элементарных ячеек в единице объема, α^* – эффективная поляризуемость совокупности структурных элементов, образующих элементарную ячейку, k – постоянная Больцмана, a, b – коэффициенты, входящие в разложение энергии АО. Следовательно, либо для ЦТСЛ ввиду сложности объекта (одновременная замена ионов в подрешетках А и В перовскитной структуры) приближение элементарного АО следует считать слишком грубым, либо, все же оставаясь на этих позициях, можно заключить следующее. Параметр b/a^2 (характеристика ангармонизма АО) практически не чувствителен к изменению X , а разность $\beta N \alpha^* - 1$ (параметр декомпенсации смещающих и возвращающих сил) /219/ меняется значительно *).

Другим интересным результатом является выполнение неравенства $T_0 - T_M > 0$ (рис.4-9, кривая 2) во всем интервале изменения X , несмотря и на то, что ФП для $X < 4$ является относительно четким (см. рис.4-II, табл.4-3). Ранее установлено /58,195/, что $T_0 - T_M > 0$ характерно лишь для составов с сильно размытым ФП (PMN , $Ba(Ti, Sn)O_3$), в то время как для составов с четким и слабо размытым ФП $T_0 - T_M < 0$. Однако, если еще раз обратиться к рис. 4-IIa, то можно заметить, что выход α_T из отрицательного экстремума для ЦТСЛ 0/65/35 заканчивается лишь в области 500°C ($T_0 \approx 445^\circ\text{C}$ для этого состава). Последнее свидетельствует о некотором полярном искажении K -структуры намного выше T_M , и если, следуя микроскопической теории СЭ, под T_0 понимать температуру, при которой неполярная K -фаза теряет свою стабильность, то неравенство $T_0 > T_M$ и в данном случае (для $X < 4$) в принципе объяс-

* Указанная "аномалия" может быть связана с особенностями ПП-керамики (ср.с данными для ОКТ-образцов – стр.115).

нимо. К тому же заметим, что область действия закона Кюри-Вейсса для ЦТСЛ 0/65/35 начинается лишь при $T \approx T_M + 220^\circ\text{C}$.

Низкое значение ϵ_L (≈ 15) пока остается необъясненной особенностью ГП-керамики ЦТСЛ X/65/35 (для большинства СЭТР со структурой перовскита $\epsilon_L \approx 35$ /58,195/). Малая величина ϵ_L приводит к действию в весьма широком интервале температур (до 200°C) "классического" закона Кюри-Вейсса (I-II). Однако, определяемые параметры в последнем случае несколько менее точны (C_M завышено на 7%, T_0 занижено на 2-10%).

Уместно добавить, что при интерпретации результатов диэлектрических измерений важно иметь ввиду особенности ГП-керамики (малый диаметр зерен, их зажатое положение). В кристаллитах малых размеров можно ожидать подавление эффектов корреляции при ФП /220/, в них нарушается также образование нормальной доменной структуры, появляются внутренние деполяризующие поля. В результате для ГП-образцов имеет место дополнительное размытие ФП, что отражается на физических, в том числе диэлектрических параметрах материала (например, снижение $\epsilon_{\text{макс}}$, размытие кривых $\epsilon(T)$, сдвиг T_M и т.д. - см. /63,66,67,151,152,221/, разд. I.2.I, I.4). Установлено также /220/, что при вариировании режимов ГП для BaTiO_3 существенные изменения претерпевают как C_M , так и T_0 /220/.

Исходя из вышесказанного, определенный интерес представляло проведение контрольных измерений диэлектрических параметров на образцах ЦТСЛ X/65/35, изготовленных по ОКТ. При исследовании на низких частотах обнаружено

- снижение T_M по сравнению с T_M для ГП-образцов (максимальный сдвиг составляет ≈ 20 град при X=5-7; явление можно объяснить изменением стехиометрического состава керамики в связи с дополнительными потерями PbO из ОКТ-образцов);

- увеличение $\epsilon_{\text{макс}}$ для ОКТ-образцов в среднем в 1,5 раза для всех составов;

- уменьшение δ (параметра, определяющего степень размытия) и увеличение B (см. (I-13), разд. I.3) для ОКТ-образцов. Например, для ЦТСЛ 4/65/35 и ЦТСЛ 10/65/35 $\delta = 35$ и 70 град, а $B = 2,8 \cdot 10^{-8}$ и $1,08 \cdot 10^{-8}$ град⁻², соответственно.

Следовательно, ФП в ОКТ-керамике (размер зерен $\approx 3-4$ мкм) менее размыт по сравнению с более мелкозернистой (размер зерен около 2 мкм) ГП-керамикой.

При измерении ϵ в диапазоне СВЧ для ОКТ-образцов установлено:

- тенденция уменьшения постоянной C_M с уменьшением X (при большом разбросе экспериментальных точек в пределах $(1,3-1,4) \cdot 10^5$ град);

- несколько большие по сравнению с ГП-керамикой значения ϵ_L ($\approx 20-25$);

- совпадение (в пределах экспериментальных ошибок) зависимостей $T_0(X)$ для ОКТ- и ГП-образцов ЦТСЛ X/65/35.

Диэлектрические свойства ЦТСЛ при высоком ГД, насколько нам известно, до этого не изучались. Полученные нами зависимости $\epsilon(T)$ при различных ГД (рис. 4-10), качественно аналогичны полученным для других СЭТР типа перовскита, в частности, для $(Ba, Sr)TiO_3$ /I94/. Для $X < 7$ с увеличением X (уменьшением параметра решетки - см. рис. 4-1) сдвиг T_M под действием ГД возрастает (аналогичная картина наблюдается и для $(Ba, Sr)TiO_3$ с увеличением Sr /I94/). Экстраполяция зависимости $dT_M/dp(X)$ к значению $X=0$ приводит к величине $dT_M/dp = -4,6$ град.кбар⁻¹, что хорошо согласуется с данными для состава ЦТС 65/35 из /213/ (рис. 4-7). Резкое уменьшение dT_M/dp для $X > 7$, очевидно, связано с резким усилением размытия ФП. Следует обратить внимание и на интересную корреля-

цию концентрационных зависимостей $dT_M/dp(X)$ и объемной сжимаемости $K^{-1}(X)$, полученную в рамках настоящей работы – оба параметра характеризуется максимумом при $X \approx 7$ (рис.4-7, кривые 1,3).

Рассмотрим особенности поведения $\alpha_T(T)$ для ЦТСЛ 0/65/35 (рис.4-IIa). Изменение (рост) $\alpha_T(T)$ в области I характерно для СЭ со структурой перовскита и в дальнейшем служит для экстраполяции "основной" кривой расширения. В интервале от 0 до 80°C наблюдается резкий спад значений α_T (от $7,5 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) с наиболее крутым участком в области 40°C. Последнее вызвано ФП из HT- в VT-ромбоэдрическую фазу, и как видно из рис.4-3 (кривая 5), точность определения фазовой границы из тепловых измерений не хуже, чем по аномалии упругих свойств. Дальнейшее повышение T вызывает линейное уменьшение величины α_T , которая при 240°C становится отрицательной (область III), Четко выраженный отрицательный пик $\alpha_T(T)$ с экстремумом при $T_{\text{п}}^{\alpha} = 350^{\circ}\text{C}$ свидетельствует о наличии ФП (область IV). Невысокое пиковое значение ($\alpha_T = -5,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) и сравнительно большая ширина экстремума ($D \approx 7$ град), позволяет отнести настоящий ФП к группе размытых /70/.

Увеличение X сопровождается постепенным уменьшением экстремума (область IV), который при $X \approx 4$ исчезает совсем (линейная область III непосредственно переходит в область V). Для $X > 4$ области II, III, и V сливаются в один общий широкий экстремум, в целом характеризующий сильно размытый ФП (в качестве примера см. кривую $\alpha_T(T)$ для ЦТСЛ 8/65/35 на рис.4-IIб).

4.3. Характер фазовых переходов и его изменение в зависимости от концентрации

Пользуясь результатами комплексных исследований, попытаемся создать представление о характере ФП и его изменении в зависимос-

ти от концентрации для ГП-керамики ЦТСЛ X/65/35.

Для образцов с $X < 4$ имеет место ФП с относительно небольшой степенью размытия ($\xi < 5$ град) - см.табл. 4-3, что подтверждается следующим. Во-первых, отрицательным α_T с экстремумом при T_{Π}^{α} (рис.4-11а). Во-вторых, существованием температурного интервала ΔT , в котором четко прослеживается раздвоение резонансных пиков ($\Delta T \approx 4$ град и 7 град для ЦТСЛ 0/65/35 и ЦТСЛ 4/65/35, соответственно); такой эффект в спектрах механических колебаний в области T_{Π}^Y обнаруживается только при достаточно четких ФП /7I/. В-третьих, это подтверждается выражением $T_{\Pi}^Y \approx T_{\Pi}^{\alpha} \approx T_M$ *) (рис.4-3). В-четвертых, при T_{Π} осуществляется ФП в "чистую" СЭ-фазу, т.е. без прохождения "ОНС" (рис.4-3), которая характеризуется слабо выраженными макроскопическими СЭ-свойствами. Однако, в отличие от "классических" СЭТР со слабо размытым ФП /58,70,7I, I95/, для образцов $X < 4$ обнаруживаются дополнительные особенности 1) T_0 на 80-100 град превышает $T_M \approx T_{\Pi}$ (рис.4-3); 2) имеет место монотонный выход α_T из экстремума в широкой области температур, намного выше T_{Π}^{α} (рис.4-11а). Последние свидетельствуют о том, что несмотря на данные о якобы рентгенографически кубической и оптически изотропной керамике (при $T > T_{\Pi}$), очевидно, имеет место микроскопическое полярное искажение K -решетки (в объеме всего материала или в виде флуктуативной метастабильной фазы на фоне K -фазы).

*) Надо иметь в виду, что, как и для "классических" СЭТР, T_{Π}^{α} и T_{Π}^Y в ЦТСЛ на несколько градусов ниже T_M /7I,70/.

Фазовый переход для образцов с $X \geq 4$ следует отнести к категории сильно размытых. Основные приметы 1) отсутствие отрицательного пика на кривых $\alpha_T(T)$ *); 2) исчезновение двойного спектра резонансных частот $/71/$; 3) T_{Π} становится значительно меньше T_M (как и для PMN); 4) переход в "чистую" СЭ-фазу в режиме охлаждения (при отсутствии внешнего воздействия) осуществляется лишь через "ОНС" (рис.4-3). Дополнительные особенности, характерные для случая $X < 4$, сохраняются и для составов с $X \geq 4$. К тому же, область микроскопического искажения увеличивается не только выше T_M (см. рост $T_0 - T_M$ при увеличении X на рис.4-9, кривая 2), но и охватывает область между T_{Π} и T_M (при исследовании образцов в режиме охлаждения, сюда добавляется также "ОНС").

ФП в образцах с $X > 10$ можно назвать "сверхсильно" размытым ФП. Действительно, во-первых, очень большим становится интервал $T_M - T_{\Pi}$ (превышает 80 град) и, во-вторых, после охлаждения (без внешнего воздействия) вплоть до температуры жидкого азота образцы все еще находятся в "ОНС" (см.рис.4-3).

Концентрационный интервал составов ЦТСЛ X/65/35, для которых приводятся расчетные параметры в табл. 4-3 ограничивается применимостью методики $/70/$, пригодной только для композиций с достаточно четкими (слабо размытыми) ФП.

Дополнительную проверку применимости используемой методики для описания степени размытия ФП можно провести на основе сравнения

*) Как было отмечено выше, в результате слияния областей П,Ш,У (см.рис.4-11б) получается широкий интегральный минимум α_T , по которому формально можно определить T_{Π}^{α} и для $X \geq 4$; однако, согласно методике $/70/$ (правомерной лишь для четких и слабо размытых ФП), это не имеет физического смысла. Как видно из рис.4-3, кривая 3 (для $X \geq 4$) действительно не представляет реального ФП.

$D_{\text{экс}}$ и выражения $D_{\text{расч}} = 3,52 \xi /70/$, где $D_{\text{расч}}$ — полная ширина пика $\alpha_{\text{ан}} (T_{\text{п}}^{\alpha})$ по температуре на уровне половины максимума данного экстремума. $D_{\text{расч}}$ и $D_{\text{экс}}$ для составов, приведенных в табл.4-3, совпадают в пределах 10%.

Убедившись в правомерности методики, для нахождения величины P_{sc} можно использовать выражение, полученное в /70/

$$P_{\text{sc}}^2 = \frac{3}{2\pi} C_{\text{ш}} \frac{\Delta l_{\text{sc}}}{l} \left(\frac{dT_{\text{м}}}{dp} \right)^{-1} \quad (4-4)$$

Численные значения $C_{\text{ш}}$, $dT_{\text{м}}/dp$, $\Delta l_{\text{sc}}/l$ известны из эксперимента; расчетные величины P_{sc} приводятся в табл.4-3.

Интересной и, по нашему мнению, пока не решенной проблемой для ЦТСЛ X/65/35 является (при $X > 4$) определение $P_{\text{g}}(T)$. Очевидно, нельзя отождествлять эту зависимость с $P_{\text{ост}}(T)$, определяемой по петлям гистерезиса при постепенном нагревании образцов /2,134/, или с $P(T)$ для предварительно поляризованных образцов /146/. В последнем случае, переводя материал в ЭП-состояние (индуцируя стабильную СЭ-фазу в пределах "ОНС") в него искусственно вводится дополнительная энергия, которая, освобождаясь в области $T_{\text{п}}$, маскирует истинное значение P_{g} для составов с большим X. Поэтому нами P_{sc} было определено только для композиций с $X=0$; 1; 2, т.е., для композиций, к которым применима методика /70/ и которые не нуждаются в предварительной поляризации.

Располагая значениями P_{sc} по формуле (1-22) можно рассчитать сегнетостабильность ζ для $X=0$;1;2 (табл. 4-3). Существенно, что ζ уменьшается с увеличением X. По аналогии с "классическими" СЭТР /72/ имеет место также корреляция ζ с объемной сжимаемостью K^{-1} , измеренной при $T=T_{\text{м}}+70^{\circ}\text{C}$. Обе величины здесь одновременно уменьшаются (см.табл.4-3). Есть основание предполагать дальнейшее уменьшение ζ с ростом X (выше $X > 2$), т.к. :

1) уменьшается T_{Π} (рис.4-3, кривая 4); 2) уменьшается K^{-1} ,
 3) $C_w \approx$ постоянная; 4) не следует ожидать увеличения P_{sc} . В свою очередь, уменьшение ζ при наличии дефектов (вакансий) в подрешетках А или В у ЦТСЛ должно привести к ослаблению (нарушению) корреляционных эффектов, которые проявляются при ФП в когерентном смещении элементов структуры. Согласно выводам теории Орнштейна-Цернике /14/

$$R_c^2 \sim \alpha \sim \epsilon \sim C_w (T - T_0)^{-1}, \quad (4-5)$$

где R_c - квадрат радиуса корреляции. Отступление от закона Кюри-Вейсса (выполнение квадратичной зависимости (1-13) в широком интервале температуры выше T_M - см.разд. 3.1), таким образом можно связать с ограничением "нормального" роста R_c , обусловленным дефектностью структуры /199/.

Феноменологическая характеристика ζ может быть интерпретирована и на основе модифицированной для СЭТР модели А0 /58/. Если воспользоваться полученной в этой работе зависимостью

$$P_{s0}^2 = N^2 \alpha^* \frac{\alpha^2}{b} (\beta N \alpha^* - 1), \quad (4-6)$$

где $P_{s0} = P_s$ при $T \rightarrow 0$, и выражениями для T_0 (4-2) и C_w (4-3), и подставить их в формулу (1-22), то получим

$$\zeta = \sqrt{\frac{\alpha^2}{b \alpha^*}} (\beta N \alpha^* - 1)^{3/2} \quad (4-7)$$

Итак, ζ оказывается зависящей от разности сил близко- и дального действия, баланс которых, как известно, определяет возникновение P_s . Заметим, что выражение (4-7), также как и (1-22), дает качественное представление об уменьшении ζ с увеличением X , т.к. при анализе диэлектрических измерений в диапазоне СВЧ нами уже было показано, что разность $\beta N \alpha^* - 1$ с ростом X значительно

уменьшается.

4.4. Модельное представление о физической природе фазовых переходов в ЦТСЛ X/65/35

Задачей настоящего раздела является попытка объяснить механизм возникновения сильно размытых ФП (в ряду ЦТСЛ X/65/35 рассматриваются составы с $X > 4$) на основе модели ангармонического осциллятора. Однако сперва с целью обоснования такой попытки вкратце проанализируем применимость существующих моделей для описания РФП в конкретном случае ЦТСЛ.

Одна из известнейших моделей, объясняющей причины размытия СЭФП, является модель "флуктуаций состава" (см. разд. I.2.1). В ряде работ /104, 119, 137, 149/ флуктуации состава приводятся в качестве одной из причин размытия ФП в ЦТСЛ. Однако, является ли это причина единственной и (или) определяющей в случае ЦТСЛ и аналогичных ему СЭТР – особенно для составов, в которых имеет место неизовалентное замещение ионов (а, следовательно, и появление вакансий) в подрешетках А и В перовскитной решетки ABO_3 ? Правомочность такого вопроса можно проиллюстрировать рядом экспериментальных данных. С одной стороны, с позиций модели /59/, например, непонятно сохранение относительно четкого ФП для СЭТР ЦТС 50/50 /222/ и $(Pb, La)TiO_3$ при концентрации La вплоть до 20–23 ат.% /223, 224/. С другой стороны, ФП в последней системе существенно размывается (при этом T_M увеличивается) при искусственном перераспределении вакансий (увеличении количества В-вакансий) /223, 224/ в керамике. Следует добавить, что в отношении технологических причин последнее связано с ограничением летучести PbO . Это должно было бы привести к образованию более однородного состава, т.е., к уменьшению флуктуаций состава. Наконец,

если анализировать значения δ для образцов ЦТСЛ, то по непонятным причинам в ряду X/65/35 при $X > 7$ флуктуации состава, определяющие степень размытия ФП согласно модели /59/, вдруг неожиданно возрастают. Аналогичное явление наблюдается в ряду X/55/45 /137/.

Другая модель для объяснения причин размытия ФП – термические флуктуации поляризации (см. разд. I.2.1) – в случае ЦТСЛ упоминается в работах /133, 137/ и использована для оценки степени и тенденций размытия ФП в ЦТСЛ X/65/35 в настоящей работе (разд. 4.3).

Обе вышеуказанные модели ("флуктуаций состава" и "флуктуаций поляризации") предполагают флуктуации идеально поляризованных СЭ-областей. Однако, имеются убедительные основания (особенно при изучении ЦТСЛ) рассматривать также случай "слабо полярных" и "локально полярных" областей. Не интересуясь причинами возникновения такого состояния вещества, авторы /136/ под ним подразумевали "пенсегнетоэлектричество", а авторы /119/ – "квасисегнетоэлектричество" (см. разд. I.4). Модели "локально поляризованных областей" Бернса и Скота /78, 80/, Рейнике и Нгай /81/ рассмотрены выше в разд. I.2.1.

Наличие дефектов и неравномерного распределения ионов в решетке нарушает трансляционную симметрию в веществе, что доказывалось, например, существованием рамановских спектров первого порядка для керамики ЦТСЛ /133/, а также результатами исследования ИК-спектров /133/ и удельной теплоемкости при низких температурах /225/ в ЦТСЛ. Большая, мало меняющаяся от температуры ширина рамановских полос /133/ свидетельствует о неупорядоченной кристаллической решетке и малой длине свободного пробега фононов в исследуемой керамике.

4.4.1. Модель слабо скоррелированных ангармонических осцилляторов

В основу предлагаемой модели размытия ФП положены не локальные сильно поляризованные области, как в работах /78,80,81/, а слабо скоррелированные флуктуирующие группы осцилляторов. Идея модели более близка к гипотезе "квазисегнетоэлектрического" состояния - полярных областей ближнего порядка /119/.

Напомним, что в модели АО для случая четкого ФП /226/ структура кристалла рассматривается как совокупность воображаемых одинаковых элементарных АО, образующих в пространстве решетку

K -симметрии. Потенциальная энергия АО может быть записана в виде

$$U = \frac{\alpha}{2} x^2 + \frac{b}{4} x^4 - q E' x, \quad (4-8)$$

где q - заряд АО, x - смещение из точки равновесия. Эффективное поле E' , учитывая диполь-дипольное взаимодействие, может быть представлено в приближении Лорентца

$$E' = E + \beta P, \quad (4-9)$$

где E - среднее макроскопическое поле; $\beta = \frac{4\pi}{3}$. На основании этих исходных постулатов может быть показано, что диэлектрическая восприимчивость κ выражается формулой

$$\kappa = \frac{Nq^2}{\alpha - \beta Nq^2 + 3b/\alpha kT} = \frac{Nq^2}{\alpha_{эфф}}, \quad (4-10)$$

где N - число элементарных ячеек в единице объема, k - постоянная Больцмана.

Эффективная силовая постоянная

$$\alpha_{эфф} = (\alpha - \beta Nq^2) + 3\frac{b}{\alpha} kT = \Delta + GT \quad (4-11)$$

определяет величину "квазиупругой силы" и является суммой трех

составляющих : 1) возвращающей упругой силы $-ax$; 2) смещающей силы реактивного поля $+\beta Nq^2x$; 3) "фиктивной" возвращающей силы $-\beta \frac{b}{a} kTx$, обусловленной ангармоническим характером колебания осциллятора и зависящей от T . Самые малые изменения баланса этих сил определяют состояние вещества. В парафазе $a_{эфф} > 0$; ввиду разности сил близко- и дальнего действия $\Delta < 0$; $GT > 0$ (см.рис.4-12а). В случае четкого ФП при понижении температуры $a_{эфф} \rightarrow 0$, α увеличивается, и выполняется закон Кюри-Вейсса (I-II). При $a_{эфф}=0$ ("размягчение" АО) сильно возрастает α (в случае ФП II рода $\alpha \rightarrow \infty$), следовательно, согласно (4-5) столь же сильно увеличивается радиус корреляции смещений. В результате осуществляется когерентное (коррелированное) смещение подрешеток и происходит четкий ФП вещества в спонтанно поляризованное состояние. Так как все АО идентичны и параметры a, b, q строго определены, строго определена и температура ФП T_0 (4-2) - см.рис.4-12а, и, вследствие сильной корреляции смещений, ФП спонтанно охватывает большие области с образованием макродоменов (здесь подразумеваются двупреломляющие, обнаруживаемые микроскопическими методами домены).

Для РФП вышеупомянутые процессы "размягчения" АО, коррелированного их смещения и образования макродоменов значительно смещены друг относительно друга по температурной оси. Видимой причиной этого является разупорядоченность и дефектность структуры, а экспериментальным подтверждением - ряд особенностей физических свойств СЭ-материалов с РФП, в частности, и ЦТСЛ. Например, с одной стороны - отклонение зависимости $n(T)$ от линейного закона для ЦТСЛ 8/65/35 вплоть до $T=T_M+150$ град /78,132/, наличие сигнала второй гармоники в ТД-состоянии для ЦТСЛ 8/65/35 /180/, что свидетельствует о полярном искажении структуры вещества;

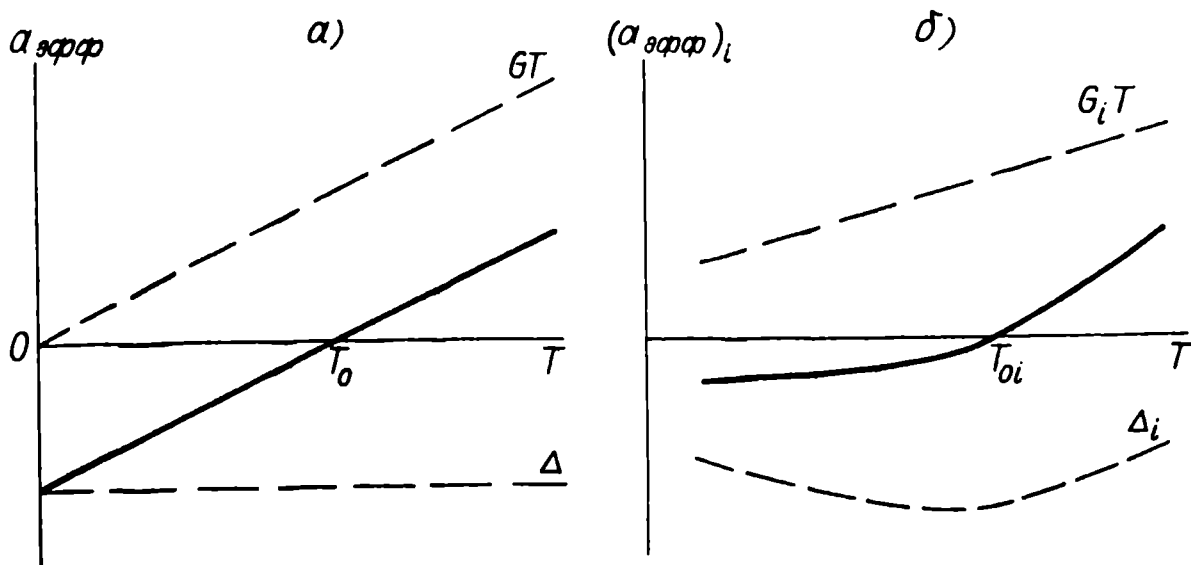


Рис. 4-12. Эффективная силовая постоянная $a_{\text{эфф}}$ в зависимости от температуры для скоррелированного (а) и слабо скоррелированного (б) ангармонических осцилляторов.

с другой стороны – отсутствие макродоменной структуры (/139,179/, разд. 4.1.2), невозможность рентгенографического определения величины и типа искажения решетки (/119,136,139/, разд. 4.1.1, 4.2) и макроскопической анизотропии физических свойств (разд.1.4, Гл.Ш, IV) в ТД-образцах до $T_{\text{онс}}$ (см.рис. 4-3, 4-13) включительно. Как было показано выше, в составах с РФП нарушена трансляционная симметрия, мала длина свободного пробега фононов. Следовательно, можно ожидать и ослабления (нарушения) корреляционных эффектов в области ФП, о чем свидетельствует, например, отступление от закона Кюри-Вейсса, установленное при исследовании ЦТСЛ X/65/35 (разд.4.2) (т.е., согласно (4-5) имеет место ограничение "нормального" роста R_c). Ввиду дефектности структуры есть основания предполагать разброс значений параметров АО – a , b и q .

Рассмотрим некоторый i -тый АО, характеризуемый средними по величине значениями параметров a_i , b_i , q_i и принадлежащий

к области, которая при понижении температуры образует i -тый субмикродомен ^{ж)}, размер которого меньше, и форма которого отличается от сферы Лорентца. Эти геометрические особенности учтем при помощи фактора β' , зависящего от величины и конфигурации того субмикродомена, в который входит рассматриваемый АО. Тогда для i -того АО выражение (4-II) можно записать в форме

$$(\alpha_{эфф})_i = (a_i - \beta' N q_i^2) + 3 \frac{b_i}{a_i} kT = \Delta_i + G_i T \quad (4-I2)$$

и качественно проследить температурное поведение $(\alpha_{эфф})_i$. Как уже было сказано выше, условие сферы Лорентца не выполняется из-за малой величины радиуса корреляции R_c . Однако, $R_c \sim \epsilon^{1/2}$ (4-5); следовательно, можно предположить, что и член с β' , где $\beta' \sim R_c$, в выражении (4-I2) при изменении T проходит через максимум и $\Delta_i(T)$, соответственно, через минимум при температуре в области T_M . Из графического построения (рис.4-I2б) видно, что относительно низкие значения $(\alpha_{эфф})_i$ сохраняются в широком температурном интервале (в отличие от $\alpha_{эфф} \rightarrow 0$ только при T_0 для четких ФП - см. рис.4-I2а). Отметим, что температуру T_{oi} на рис.4-I2б (температуру термостата, при которой для i -того осциллятора выполняется условие $(\alpha_{эфф})_i = 0$) не следует отождествлять с температурой Кюри-Вейсса образца для четкого ФП, также

^{ж)}Условный термин "субмикродомен" в некотором смысле отражает малые размеры образующихся кластеров. Так как в керамике в ТД-состоянии обнаружить их не удается даже при помощи электронного микроскопа, можно лишь приблизительно оценить размеры субмикродоменов - они меньше 0,01 мкм (/139,146,147,179/, разд. 4.1.2). Размером 0,01 мкм оценен также критический диаметр зародыша полярной фазы в ЦТСЛ 8/65/35 /227/.

как и для РФП (см. рис. 4-3, кривая I).

4.4.2. Кинетика размытых фазовых переходов в ЦТСЛ X/65/35

При помощи рис. 4-13 (в качестве прототипа взят состав ЦТСЛ 8/65/35) выскажем некоторые соображения относительно кинетики РФП на основании предложенной выше модели АО. В области I (т.е. при $T > T_M$)

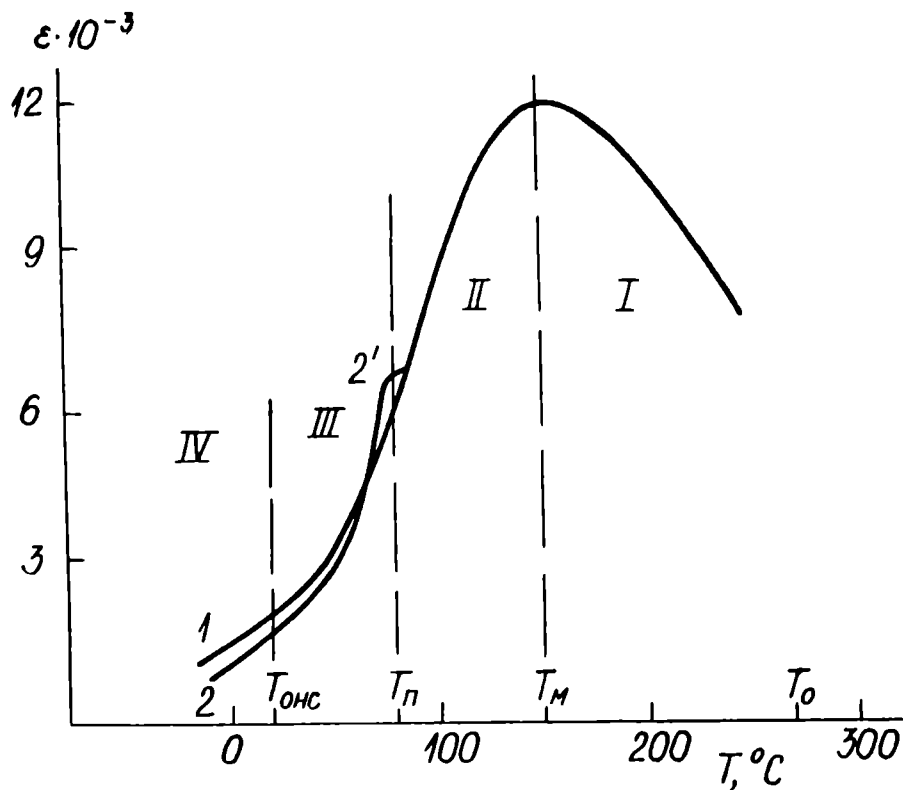


Рис. 4-13. Зависимость $\epsilon(T)$ и характерные температуры и температурные области для ЦТСЛ 8/65/35 (состава с сильно размытым ФП). I - при охлаждении образцов и их нагревании в ТД-состоянии; 2 - при нагревании в ЭП-состоянии. 2' - дополнительный лик. $f = 1$ кГц.

уже при $T \approx T_M + 150-200^\circ\text{C}$ появляются отдельные группы "размягченных", но слабо скоррелированных АО с весьма малым временем жизни. Явление носит явно флуктуационный характер. Еще раз напомним, что о наличии таких полярных областей ближнего порядка свидетель-

ствуют измерения $n(T)$ /78,132/

и ϵ (определяемое в СВЧ диапазоне) – разд.4.2. С приближением к T_M "размягчается" большинство АО, следовательно растет $\epsilon \sim \sim dP/dE$. Однако, начинается и другой процесс – образование субмикродоменов. Следовательно, образуется неоднородная система размягченных флуктуирующих групп АО и субмикродоменов (слабо скоррелированных групп АО, но имеющих более длительное время жизни). Этим объясняются невысокие значения ϵ_{\max} и дисперсия ϵ . При дальнейшем понижении температуры (область II на рис. 4–13) процесс образования ("конденсации") субмикродоменов усиливается, система в меньшей степени реагирует на слабые электрические воздействия, о чем свидетельствует уменьшение ϵ . В области III ("ОНС") субмикродомены характеризуются переохлажденным, метастабильным состоянием. Оптическая изотропность керамики в областях I, II, III (в последней, разумеется, лишь в метастабильном ТД-состоянии) определяется малыми размерами полярных областей (менее 0,01 мкм). Рост и объединение переохлажденных субмикродоменов (в пределах области III) приводит к началу образования микродоменов ^{*)} с отчетливыми признаками новой фазы при $T \approx T_{\text{ОНС}}$. Это подтверждается рентгеноструктурными измерениями (появлением P -искажения – рис.4–3), а также оптическими исследованиями (в районе $T_{\text{ОНС}}$ начинается небольшое увеличение рассеяния света в образцах; поляризационно-оптическая система выявляет деполяризацию рассеянного света). Следует добавить, что субмикродомены, а также отдельные микродомены, микроскопом не обнаруживаются. Наблюдаемое рассеяние и деполяризация света обусловлено, оче-

^{*)} Термин, условно введенный в настоящей работе.

видно, его многократным отражением и преломлением на границах микродоменов *) . Появление макроскопических (двупреломляющих) доменов в ТД-образцах при дальнейшем их охлаждении ($T < T_{\text{ОНС}}$, область IV на рис.4-13) у составов, характеризующихся "ОНС" (см. рис.4-3), насколько нам известно, пока не обнаружено. Можно полагать, что самопроизвольное появление четко выраженного СЭ-состояния в упомянутых составах с сильно размытым ФП задерживается ввиду отсутствия "энергии активации", т.е. внешнего воздействия. В то же время следует отметить, что, например, для керамики ЦТСЛ 5/63/37 (состава, не характеризующегося "ОНС") в ТД-состоянии четко выявлены двупреломляющие зерна с разупорядоченной макродоменной структурой /139/.

Для рассматриваемых нами образцов ЦТСЛ 8/65/35 после охлаждения, не сопровождающегося наложением Е, при последующем нагреве зависимость $\varepsilon(T)$ имеет ту же форму, что и при охлаждении (рис.4-13, кривая I).

Принципиальные изменения физического состояния вещества имеют

*) Размер микродоменов, судя по микроструктурному исследованию (разд.4.1.2) и соображениям, изложенным выше, можно охарактеризовать величиной порядка нескольких десятых микрона. Аналогичные мелкие полярные области, приводящие к рассеянию света, обнаружены и в *PMN*, однако в отличие от ЦТСЛ, они существуют в более широком температурном интервале. Число этих областей в случае *PMN* максимально при $T_M / 88/$. Потом, с повышением температуры, их размеры постепенно уменьшаются, что сопровождается уменьшением интегрального рассеяния света вплоть до $T \approx 360^\circ\text{C} / 30,86/$. По оценке /86,87/ средний радиус рассеивающих областей составляет $\approx 0,4\text{мкм}$ при $T=120^\circ\text{C}$. В ЦТСЛ, в свою очередь, микродомены исчезают уже при T_P , и выше этой температуры рассеяние в керамике практически отсутствует (см. также /119,136,139/). В качестве особенности ЦТСЛ, по сравнению с *PMN*, следует указать и на четкую макродоменную структуру в ЭП-образцах ЦТСЛ (разд.4.1.2), в то время как в поляризованном *PMN* макроскопическая доменная структура слабо выражена /14/.

место, если в области III (рис.4-13), т.е. в "ОНС" (см.также рис. 4-3), или при $T < T_{\text{ОНС}}$ воздействовать на образец электрическим полем E . Вещество переходит в ЭП-состояние и становится макроскопически двупреломляющим. Если возвратиться к предложенной модели слабо скоррелированных АО, то можно полагать, что поле упорядочивает направления элементарных диполей и увеличивает радиус корреляции R_c , т.е. способствует коррелированному смещению подрешеток. Следовательно, соответствующие Δ_i (см.формулу (4-12) и рис. 4-12б) принимают одинаковые отрицательные значения (формула (4-11); рис.4-12а), и субмикродомены перерастают в микро- и, в конце концов, двупреломляющие макродомены, что четко обнаруживается в микроскопе. Уместно добавить, что поле не только стабилизирует менее симметричную фазу и индуцирует остаточную поляризацию, но и дополнительно упорядочивает кристаллическую структуру (разд.4.1.1, 4.2, /136,139/); аналогичные данные об изменении параметров элементарных ячеек для ряда модифицированных СЭТР типа ЦТС в процессе поляризации получены и в /228/. Величина ϵ после наложения E несколько уменьшается (рис.4-13, кривая 2), а при дальнейшем нагревании образца при $T \approx T_{\text{II}}$ появляется дополнительный пик (2' на рис.4-13). Однако этот пик обусловлен не обычным ФП, а распадом индуцированной полем макродоменной структуры на субмикродомены. При этом имеет место максимальная подвижность доменных стенок. Небольшая высота пика, очевидно, связана с недостаточной однородностью материала в области T_{II} . Особенность явлений при T_{II} нами подчеркнута потому, что изменение поляризации P и двупреломления $\overline{\Delta n}$ от температуры внешне напоминает картину, характерную для случая обычного четкого СЭП (см., например, /11,149/).

Если рассматривать образцы, не подверженные действию поля, то при их нагревании выше T_{II} (область II, рис.4-13) осуществляется

постепенный распад субмикродоменов на нескоррелированные λ_0 с характерным параметром $(a_{\text{эфф}})_i$, близким к нулю, т.е. мы наблюдаем процесс, обратный процессу охлаждения в этой же области температур, который мы описывали выше.

В ы в о д ы

1. На основании диэлектрических измерений, проведенных на СВЧ установлено, что температура Кюри-Вейсса T_0 сильно уменьшается с увеличением X , в то время как постоянная Кюри-Вейсса практически не меняется; $T_0 > T_M$, где T_M - температура, соответствующая максимуму $\epsilon(T)$. Не зависящая от температуры часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_L \approx 15$ для всех составов.

2. Концентрационные зависимости коэффициента Пуассона σ и модуля объемной упругости K , определенные при $T=20^\circ\text{C}$, характеризуются минимумом при $X \approx 7$.

На концентрационной зависимости dT_M/dp , характеризующей сдвиг T_M под действием высокого гидростатического давления также выявляется максимум в районе $X \approx 7$.

3. На температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения $\alpha_T(T)$ для области концентраций $X < 4$ выявляется отчетливо выраженный отрицательный пик, свидетельствующий о наличии ФП с относительно небольшой степенью размытия в этих образцах.

4. На основании данных комплексных измерений для составов ЦТСЛ $X/65/35$ ($X=0;1;2$) могут быть рассчитаны параметры, характеризующие сегнетоэлектрический ФП, например, скачок спонтанной поляризации P_{sc} , сегнетостабильность ζ , степень размытия ξ .

5. Применяя комплексную методику исследований, уточнена фазовая диаграмма для концентрационного ряда ЦТСЛ X/65/35 ($0 \leq X \leq 15$). Для характеристики особенностей фазовой диаграммы введено понятие концентрационной "области нечеткой симметрии" ("ОНС").

6. В керамике ЦТСЛ X/65/35, характеризующейся "областью нечеткой симметрии" (т.е. при $X \geq 4$) ввиду разупорядоченности и дефектности структуры имеет место весьма сложный механизм возникновения сильно размытого ФП, выявляющийся в ряде экспериментально определяемых особенностей физических параметров. Фазовый переход осуществляется как бы поэтапно на нескольких уровнях, определяемых размерами образующихся полярных областей, при этом отдельные этапы смещены друг относительно друга по температурной оси.

Для качественного объяснения экспериментальных результатов предложена модель слабо скоррелированных ангармонических осцилляторов. При рассмотрении кинетики ФП введен ряд условных терминов (субмикродомен, микродомен, макродомен), облегчающих описание постепенного образования полярных областей соответствующих размеров.

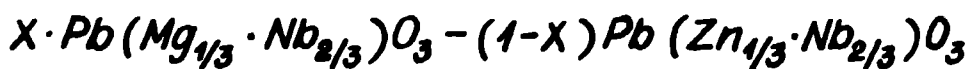
Г Л А В А У

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ
СОСТАВА $Pb(Sc_{0,5} \cdot Nb_{0,5})O_3$

Как следует из обзора литературы (разд. I.3–I.5) материал ЦТСЛ в виде прозрачной сегнетокерамики далеко не универсален в отношении различных применений: многие параметры ЭОСК подлежат дальнейшей оптимизации путем поиска новых композиций (помимо ЦТСЛ). Сюда относится, например, получение керамики с истинным порогом переключения (притом при малых управляющих напряжениях), с расширенным диапазоном прозрачности (особенно в коротковолновой области спектра), с расширенным температурным диапазоном использования материала и т.д..

Эта цель преследовалась также в настоящей работе, в результате чего в качестве прозрачной керамики были получены:

1) некоторые твердые растворы следующих компонентов



(авторское свидетельство /229/) – материал, обладающий высокими значениями ЭО-коэффициента \bar{R} (около $4,5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В}^2$ при $T=20^\circ\text{C}$) и термостабильностью ЭО-свойств;

2) соединение $Pb(Sc_{0,5} \cdot Nb_{0,5})O_3$ (СНС) (положительное решение на заявку на авторское свидетельство /230/).

Причина выбора вышеупомянутых составов заключается в перспективности ниобатной содержащей свинец керамики как ЭО-материала (см., например, разд. I.5), на что непосредственно указывает и сильно выраженный ЭО-эффект в известных монокристаллах PMN и PZN

(разд. I.2.2).

Изложение в настоящей главе результатов исследования именно второго материала (скандата-ниобата свинца), по нашему мнению, является более интересным и информативным по сравнению с первым как с точки зрения изученности его физических свойств, так и с большей перспективой использования его в оптоэлектронных устройствах.

Скандат-ниобат свинца впервые исследован Смоленским, Исуповым и Аграновской /231/. Установлено, что соединение имеет структуру перовскита; ϵ проходит через максимум при $T_M \approx 90^\circ\text{C}$. В дальнейшем сегнетокерамика СНС была получена рядом исследователей /232, 233/, качество керамики было улучшено применением современной технологии (например, ГП) /234, 235/. Сообщается также о выращивании монокристаллов СНС и изучении их свойств /236, 237/. Однако физические параметры скандата-ниобата свинца, приведенные разными авторами, сильно различаются, иногда даже противоречивы (см. табл. 5-I). Последнее относится, например, к симметрии элементарной ячейки в Сэ-фазе: в /232, 235, 236, 238/ установлена тетрагональная, в /233/ - ромбоэдрическая, в /234, 239, 240/ - псевдокубическая симметрия. Какие-либо данные об оптических и ЭО-свойствах монокристаллов и керамики СНС в литературе отсутствуют.

Исходя из вышесказанного, основными задачами настоящей работы являлись исследование оптических и ЭО-свойств прозрачной керамики СНС, а также комплексное изучение ряда других физических параметров с целью исследования природы ФП в материале. Значительное число параметров (включая оптические, ЭО-характеристики, ϵ в диапазоне СВЧ, ϵ при высоком ГД, тепловое расширение) изучены впервые.

5.1. Технология получения образцов

Керамические образцы СНС изготовлены по технологии /230/. Однофазное соединение со структурой перовскита получалось из окислов PbO , Nb_2O_5 (марки "осч") и Sc_2O_3 (марки "чда") путем высокотемпературного синтеза в твердой фазе. Для достижения однородности материала синтез имел три цикла. Первые два этапа проводились при $900^{\circ}C$ в течение 2 часов каждый, а третий – при $1300^{\circ}C$ в течение часа. Образцы прозрачной керамики СНС изготавливались методом ГП в следующем технологическом режиме: давление $200-300 \text{ кГ/см}^2$, температура $1170-1230^{\circ}C$, выдержка – не менее 2 часов.

Впервые о предварительных результатах исследования прозрачной керамики СНС нами было сообщено в /24I/.

Размер зерен изучаемой керамики СНС составлял $2-4 \text{ мкм}$ (рис. 5-1), плотность – $7,792-7,899 \text{ г/см}^3$.

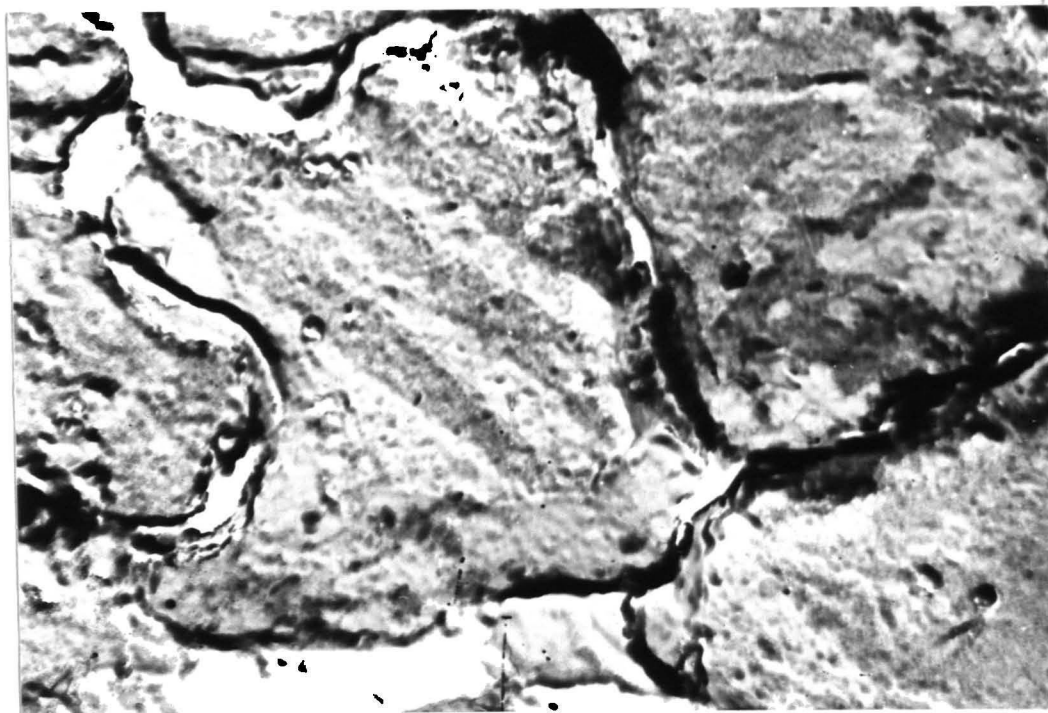


Рис. 5-1. Микроструктура керамики СНС в ЭП-состоянии. $E=10 \text{ кВ/см}$; $T=20^{\circ}C$. Увеличение 20.000.

Нужно заметить, что технологические условия изготовления сильно влияют на структуру и физические свойства получаемого материала. Это следует как из литературных данных, так и из результатов настоящей работы – см. табл. 5–I, в которой физические параметры представлены в некотором интервале их величин.

5.2. Экспериментальные результаты, их интерпретация

5.2.1. Рентгеноструктурное исследование

Кристаллическая структура керамики СНС исследована в широком диапазоне температур, включающем область ФП. Наши результаты (рис. 5–2, табл. 5–I) однозначно указывают на P -искажение элементарной ячейки при комнатной температуре (тетрагональный случай исключается из-за характера расщепления линий 222 и 420); теоретическая плотность материала – $7,935 \text{ г/см}^3$.

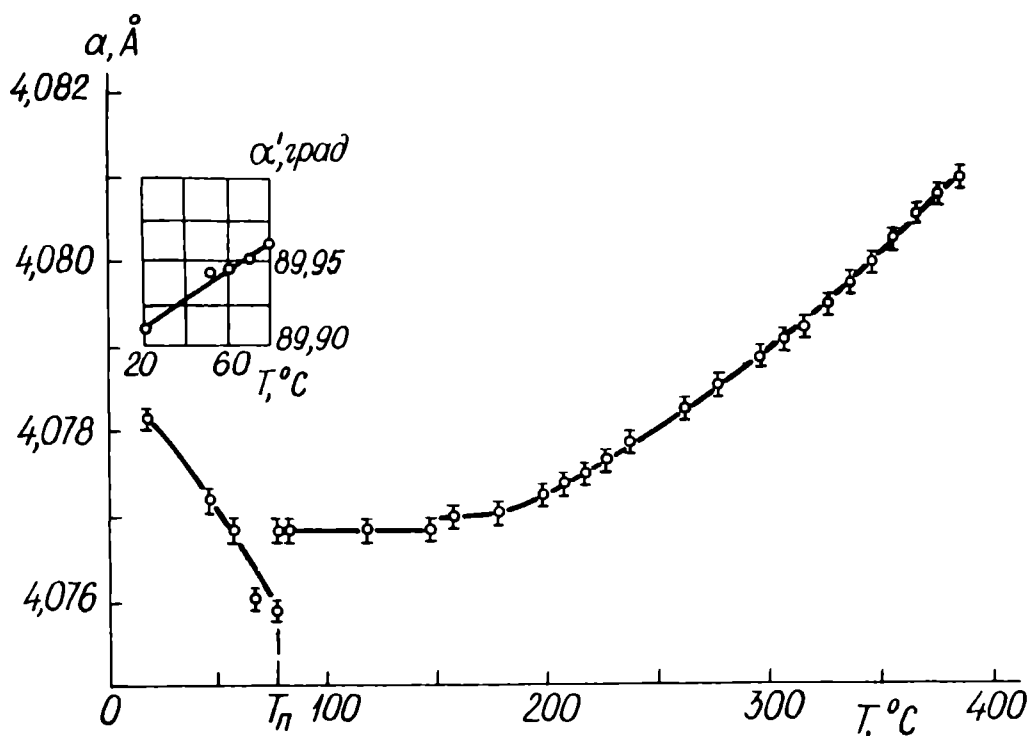


Рис. 5–2. Температурная зависимость линейного параметра ячейки α и ромбоэдрического угла α' для керамики СНС.

Физические параметры $Pb(SC_{0,5}Nb_{0,5})O_3$

Технология получения	Симметрия элементарной ячейки	$a, c, \text{Å}$ $\alpha', \text{град}$	$T_M, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_{\text{макс}}$ $\cdot 10^3$	$P_s,$ $\frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2}$	$E_c,$ $\frac{\text{кВ}}{\text{см}}$	Литература
ОКТ	-	-	90	2,4	3,6	6	/231/
ОКТ	T	$a = 4,074$ $c = 4,083$	90	-	-	-	/238/
ОКТ	T	$a = 4,075$	81	-	13,0	-	/232/
ОКТ	P	$a = 4,0728$ $\alpha' = 89,88$	90	20	30-35	5	/233/
2 синтеза							
Монокристаллы	T	-	91	4,9	20-30	3-5	/236/
ГП	K'	$a = 4,076$	89	25	18	-	/234/
ОКТ	K'	-	90	-	-	-	/239, 240/
ГП	T	$a = 4,078$ $c = 4,083$	90	22	28	4-5	/235/
ГП, 3 синтеза	P	$a = 4,0781$ $\alpha' = 89,91$	80- -85	18- -26	24-30	3,0- -4,0	насто- ящая работа

Примечание a, c - численные значения параметров ячейки, α' - ромбоэдрический угол, T_M - температура максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{макс}}$, P_s - спонтанная поляризация, E_c - коэрцитивная сила, ОКТ - обычная керамическая технология, ГП - горячее прессование, T, P, K' - тетрагональная, ромбоэдрическая и псевдокубическая фазы, соответственно.

Все параметры (кроме $T_M, \epsilon_{\text{макс}}$) приведены при $T \approx 20^\circ\text{C}$.

Структурное исследование СНС в зависимости от T выявляет ряд особенностей (рис.5-2) I) отрицательное значение коэффициента объемного расширения в полярной фазе (аналогично $PbTiO_3$);

2) при T_{Π} имеет место положительный скачок объема элементарной ячейки (характерен для антисегнетоэлектрических (АСЭ) фазовых переходов, например, в $PbZrO_3$); 3) выше T_{Π} материал обладает рентгенографически кубической структурой (размытие рентгеновских линий отсутствует), однако до $T \approx 150^{\circ}\text{C}$, при которой происходит небольшое скачкообразное увеличение объема, параметр элементарной ячейки не меняется. Дополнительно в интервале температур $T_{\Pi} + 360^{\circ}\text{C}$ установлено anomальное изменение интегральной интенсивности рентгеновских линий при больших углах отражения. Можно предположить, что это связано с аномальным изменением характера колебаний кристаллической решетки и (или) с наличием флуктуирующих полярных микрообластей. Последнее подтверждается также выходом $\alpha_T(T)$ на "основную кривую" расширения после ФП лишь при $T=380-400^{\circ}\text{C}$ (рис.5-4, кривая 1), отклонением $n(T)$ от линейного закона до $T \approx 380^{\circ}\text{C}$ (рис.5-4, кривая 2), и действием закона Кюри-Вейсса лишь при $T > 480^{\circ}\text{C}$. Следовательно, процесс перестройки кристаллической решетки СНС в области $T=80-400^{\circ}\text{C}$ имеет сложный характер и требует дополнительного исследования. Данный вывод подтверждается и более ранними работами /239,240/, где предполагается, что при T_{Π} происходит ФП из СЭ-фазы в АСЭ-фазу, при $T=240^{\circ}\text{C}$ имеет место переход из одного АСЭ-состояния в другое, а ФП в парафазу осуществляется лишь при $T \approx 380^{\circ}\text{C}$.

5.2.2. Оптические свойства

Прозрачность полученных керамических пластинок СНС объясняется относительно небольшим искажением K -решетки - рис.5-2, табл.5-I (здесь можно провести аналогию с системой ЦТСЛ - см. разд. I.3, 3.2), и подбором технологии изготовления /230/. Однако, несмотря на высокую плотность (98,2-99,5% теоретической) образцов, светопропускание в СНС еще уступает ЦТСЛ 8/65/35

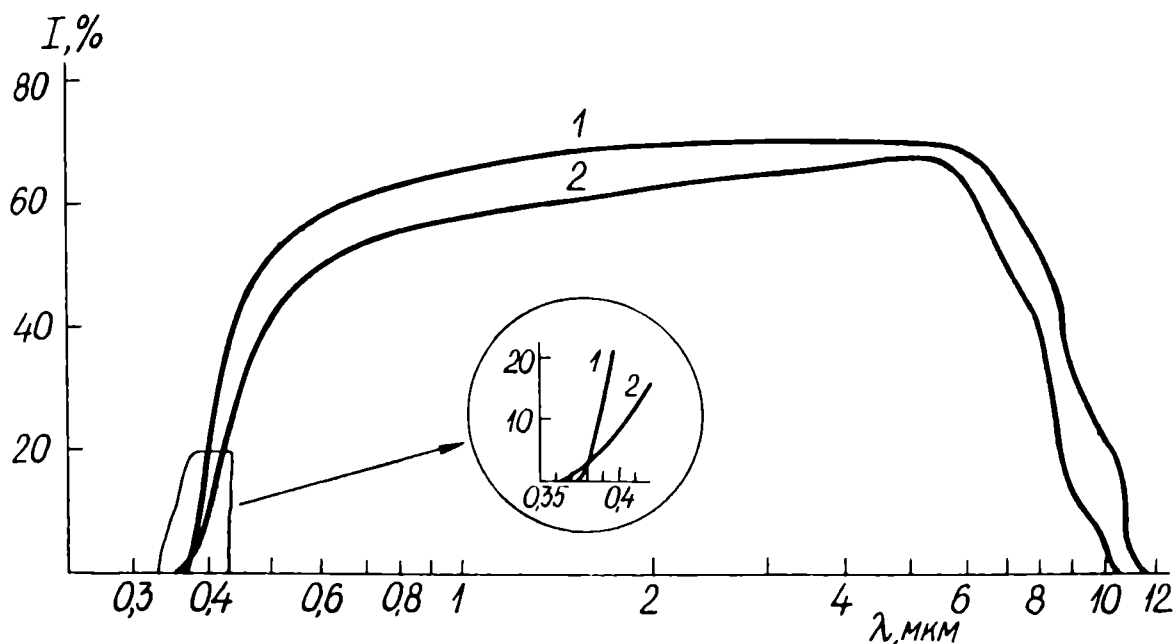


Рис.5-3. Спектральная зависимость светопропускания для ЦТСЛ 8/65/35 (1) и СНС (2). $d = 300$ мкм.

(составу по температуре $T_{\text{п}}$ наиболее близкому к СНС) - см.рис. 5-3. Одной из причин этого является весьма неоднородная в отношении распределения величины зерен микроструктура керамики (рис. 5-1), которую следует улучшить при дальнейшей оптимизации технологии получения. Можно думать, что в этом случае более заметно проявится особенность оптического спектра СНС - сдвиг края поглощения в более коротковолновую область (по отношению к ЦТСЛ) - см.рис.5-3.

Температурная зависимость коэффициента преломления n , определенного по методу угла Брюстера ($\lambda = 632,8$ нм), дается на рис. 5-4, кривая 2.

5.2.3. Диэлектрические свойства

Значения $\epsilon_{\text{макс}}$, измеренные при $f = 1$ кГц, для исследованных образцов находились в пределах $(18-26) \cdot 10^3$; $T_{\text{м}} = 80-85^{\circ}\text{C}$ (табл. 5-1, рис.5-5). Дополнительный пик на кривых $\epsilon(T)$ не обнаружен

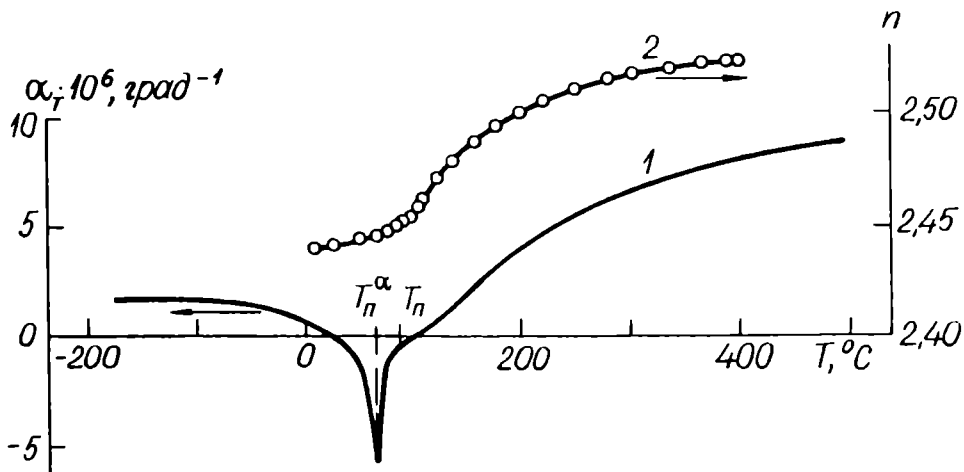


Рис.5-4. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения α_T (1) и коэффициента преломления n (2) для керамики СНС.

(соображения см. в разд.3.1). Имеет место частотная дисперсия ϵ с ростом частоты ϵ_{\max} уменьшается, а T_M на несколько градусов сдвигается в сторону высоких температур. Например, для одного из образцов $\epsilon_{\max} = 19.300, 17.200, 12.900$; $T_M = 81, 82, 84, 5^\circ\text{C}$ при $f = 10^2, 10^3$ и 10^6 Гц.

Кривые $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ при высоком ГД снимались в режиме охлаждения ($f = 10$ кГц). Снижение T_M с увеличением давления p сопровождается размытием и снижением максимума ϵ (рис.5-5). Температура T_M линейно зависит от p ; величина $dT_M/dp = -4,33$ град·кбар $^{-1}$.

По результатам измерения $\epsilon(T)$ в диапазоне СВЧ ($f \approx 10^{10}$ Гц) определялись параметры "обобщенного" закона Кюри-Вейсса (4-1) $C_M = 1,13 \cdot 10^5$ град; $T_0 = 226^\circ\text{C}$; $\epsilon_L = 25$. Следует отметить, что область действия закона Кюри-Вейсса начинается лишь при $T > 480^\circ\text{C}$.

Полученная керамика СНС является низкокоэрцитивным материалом ($E_C = 3-4$ кВ/см) с величиной спонтанной поляризации $P_{sc} = 24-30$ мккл/см 2 (табл.5-1). Особенно следует отметить высокую прямоугольность петель диэлектрического гистерезиса ($P_{\text{ост}}/P_{\text{полн}}$ в преде-

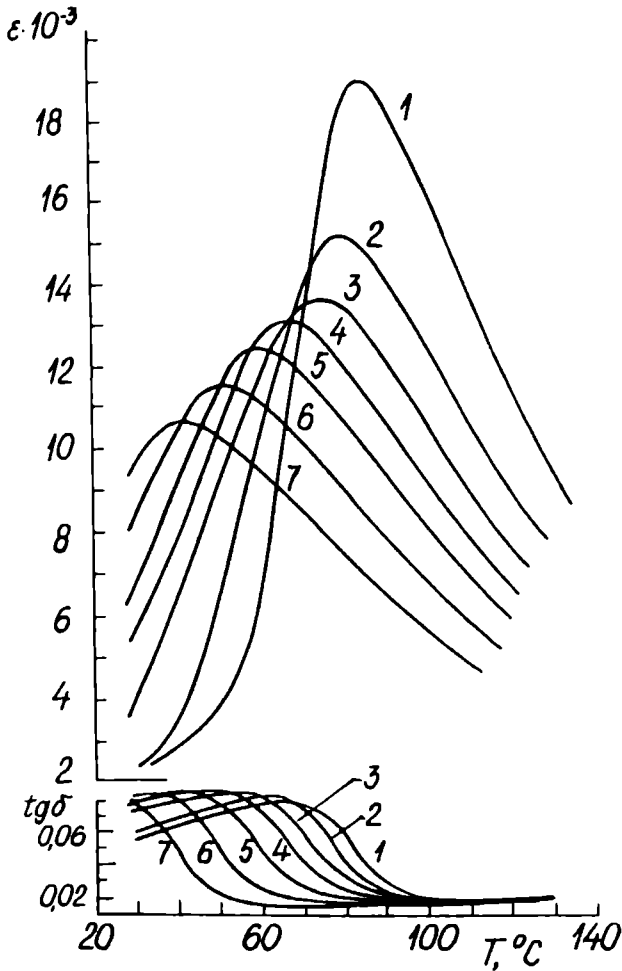


Рис.5-5. $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ при различных гидростатических давлениях для керамики СНС.
 1 - 0; 2 - 1,5; 3 - 3,0;
 4 - 4,5; 5 - 6,16; 6 - 8,13;
 7 - 10,3 кбар.

лах 0,87–0,93 для исследованных образцов). Возможно это связано со своеобразной крупной доменной структурой керамики СНС (рис. 5-1), более похожей на доменную структуру монокристаллов, чем керамики (например, ЦТСЛ 8/65/35 – рис.4-6), т.е. отдельное зерно керамики СНС содержит лишь 3–4 доменные полосы шириной около 0,6–0,7 мкм.

Относительная деформация \overline{S}_3 для СНС при $E=12$ кВ/см составляет $7,6 \cdot 10^{-4}$ ($T=20^\circ\text{C}$) – это почти в три раза меньше, чем \overline{S}_3 для ЦТСЛ 8/65/35 при тех же условиях (разд.4.1.3, рис.4-8).

5.2.4. Тепловое расширение

Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения $\alpha_T(T)$ дается на рис.5-4, кривая I. Наличие и форма отрицательного пика $\alpha_T(T)$ с экстремумом при $T_{\Pi}^{\alpha} \approx 66^{\circ}\text{C}$ свидетельствует о среде размытом ФП в сегнетокерамике СНС (в отличие от ЦТСЛ 8/65/35, в котором ФП сильно размыт - см.Гл.IV). T_{Π}^{α} на 15-20 град ниже T_M ; это много по сравнению, например, с аналогичной разностью температур в керамике BaTiO_3 (около 2-7град) /70/. Лишь при $T > 400^{\circ}\text{C}$ $\alpha_T(T)$ принимает вид, характерный для основных кривых теплового расширения твердых тел, однако абсолютные значения α_T являются заниженными.

Величины экспериментальных ($\Delta l_{sc}/l$ и $\alpha_{ан}(T_{\Pi}^{\alpha})$) и расчетных (ξ , P_{sc} , ζ) параметров, характеризующих ФП в СНС даны в табл.5-2. Все параметры (разумеется, кроме ξ) меньше по сравнению, например, с данными для BaTiO_3 /56,58,70/ (для сегнетоэлектрика с четким ФП) и в среднем совпадает с соответствующими параметрами для ЦТСЛ X/65/35 (где X=0;I) - см.табл.4-3.

Таблица 5-2.

Некоторые экспериментальные и расчетные параметры, характеризующие фазовый переход в керамике СНС

Параметр	$\frac{\Delta l_{sc}}{l} \cdot 10^4$	$\alpha_{ан}(T_{\Pi}^{\alpha}) \cdot 10^6$, град ⁻¹	ξ , град	P_{sc} , $\frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2}$	$\zeta \cdot 10^{-3}$, СТСЭ
Значение	0,75	4,4	4,3	10,2	1,21

Примечание $\Delta l_{sc}/l$ - скачок спонтанной деформации при ФП; $\alpha_{ан}(T_{\Pi}^{\alpha})$ - амплитуда пика аномалии коэффициента линейного теплового расширения при ФП; ξ - степень размытия ФП, P_{sc} - скачок спонтанной поляризации; ζ - сегнестабильность.

5.2.5. Электрооптические свойства

Поведение некоторых оптических и ЭО-характеристик с приближением к ФП иллюстрируется на рис.5-6. Температурные зависимости эффективного двупреломления $\overline{\Delta n}$ (кривая 1) и интенсивности рассеянного света I_p (кривая 3) снимались на предварительно элек-

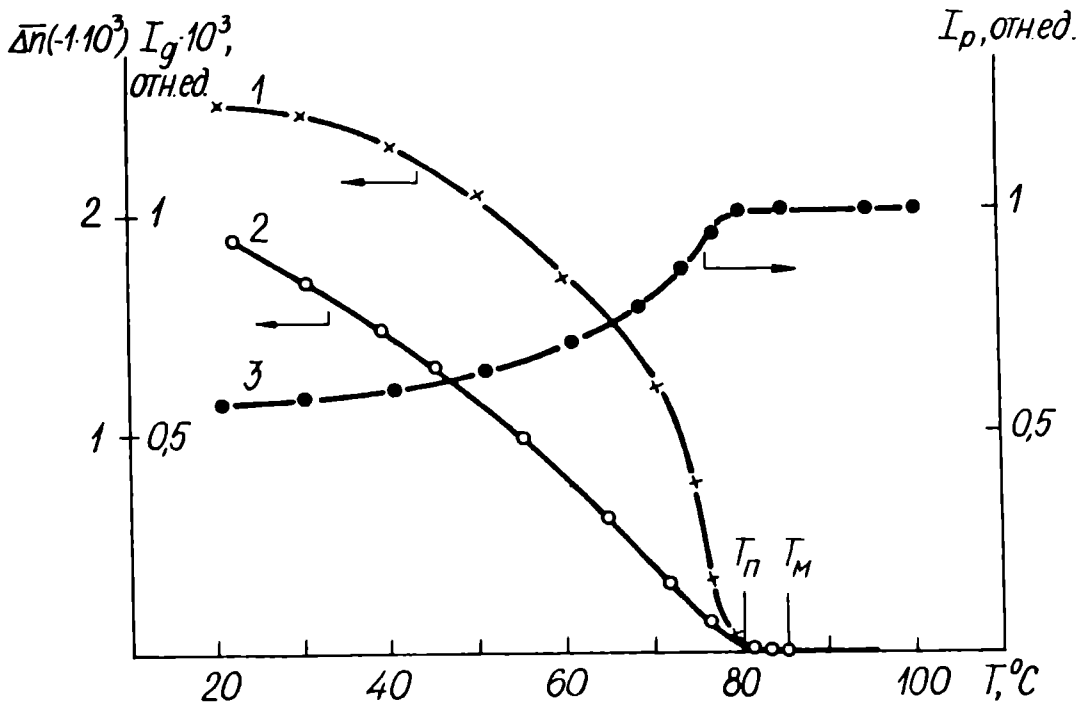


Рис.5-6. Температурные зависимости оптических и ЭО-характеристик для керамики СНС.

1 - $\overline{\Delta n}(T)$; 2 - $I_g(T)$; 3 - $I_p(T)$. 1,3 - сняты при $\lambda = 540$ нм (поле поляризации - 6 кВ/см); 2 - при $\lambda = 632,8$ нм.

трически поляризованных при $T=20^\circ\text{C}$ образцах ($E=6$ кВ/см). Кривая 2 представляет температурную зависимость интенсивности индуцированной электрическим полем деполяризации рассеянного света I_g в продольном режиме коммутирования; I_g является максимальной в области E_c ; $\lambda = 632,8$ нм; апертура наблюдения - $6'$. При $T_p \approx 80^\circ\text{C}$ как $\overline{\Delta n}$, так и I_g стремятся к нулю, а I_p выходит на плато,

т.е. при T_{Π} исчезает макроскопическая доменная структура. Разность $T_M - T_{\Pi}$ для СНС составляет около 5 град, что намного меньше этой величины, например, для ЦТСЛ 8/65/35 – около 70°C (рис.4-3, 4-13). СНС, в отличие от ЦТСЛ 8/65/35 (рис.4-3) не имеет "области нечеткой симметрии". Если сравнить абсолютные значения $\overline{\Delta n}$ для этих двух керамик (рис.3-9, 5-6), то они несколько меньше для СНС, что соответственно немного снижает значения ρ_0 -коэффициентов для последнего.

Построив для керамики СНС графические зависимости $\overline{\Delta n}/E$ и $\overline{\Delta n}/E^2$ от E (рис.5-7) (аналогичные зависимости для ЦТСЛ 8/65/35 –

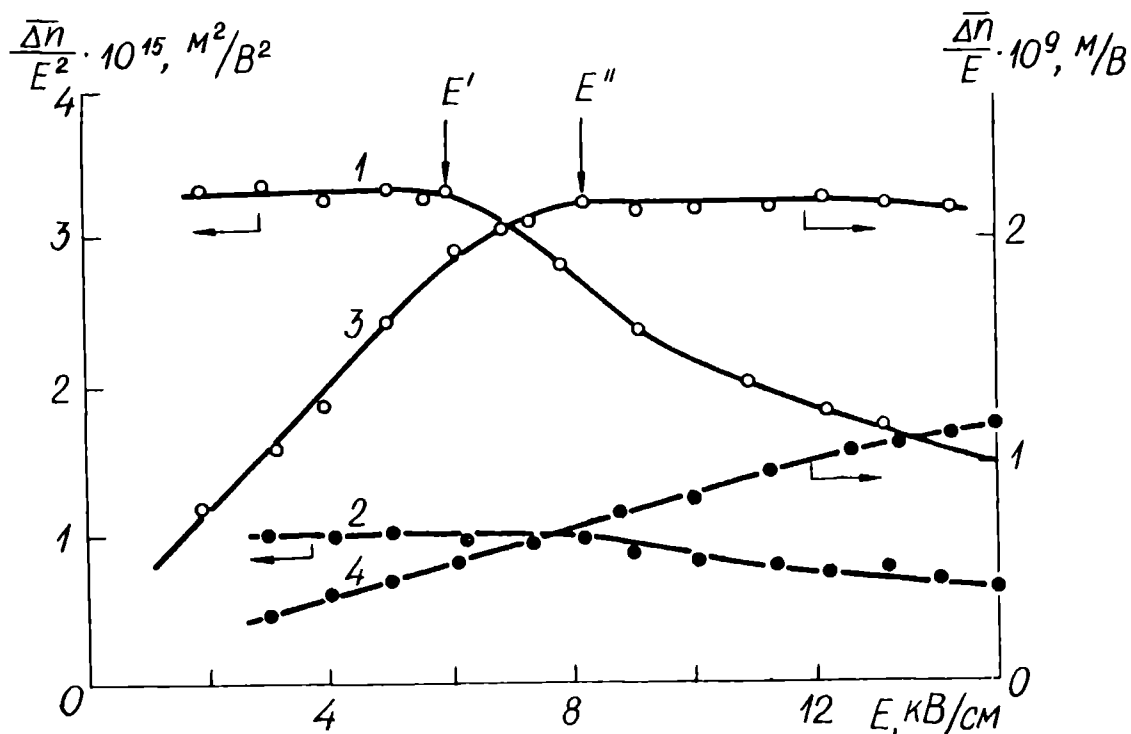


Рис.5-7. Зависимости $\overline{\Delta n}/E^2$ (1,2) и $\overline{\Delta n}/E$ (3,4) для СНС при $T=80^{\circ}\text{C}$ (1,3) и $T=108^{\circ}\text{C}$ (2,4). $\lambda = 540 \text{ нм}$.

см.рис.3-12), в области T_{Π} (например, при $T=80^{\circ}\text{C}$) получаем $E' \approx 6 \text{ кВ/см}$, $E'' \approx 8 \text{ кВ/см}$. По сравнению с ЦТСЛ 8/65/35 здесь меньше как разность $E'' - E'$, так и само значение E'' , т.е. ρ_0 -эффект

линеаризуется при меньших значениях воздействующего поля. Однако, с другой стороны, с повышением T (например, при $T=108^\circ\text{C}$), π -эффект остается практически квадратичным в пределах приложенных E до 15 кВ/см (линеаризация не обнаруживается). Вышеизложенное косвенным путем свидетельствует о менее размытом ФП в СНС по сравнению с ЦТСЛ 8/65/35.

Температурное поведение π -коэффициента \bar{R} (квазистатический режим) для керамики СНС (рис.5-8, кривая 2) аналогично установ-

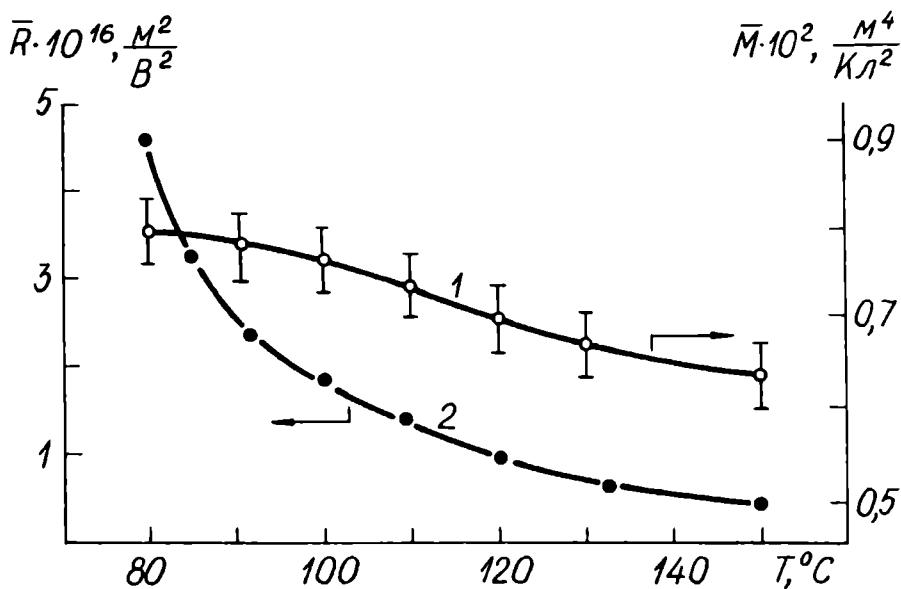


Рис.5-8. Температурные зависимости эффективных квадратичных π -коэффициентов \bar{M} (1) и \bar{R} (2) для СНС в квазистатическом режиме. $\lambda = 540 \text{ нм}$.

ленному для монокристаллов с РФП /25,28,85/ и керамики ЦТСЛ (разд.3.3.2). Более резкое возрастание значений \bar{R} в области T_{π} для СНС по сравнению с ЦТСЛ 8/65/35 (сравн.рис.5-8, 3-13) обусловлено менее размытым ФП в первом материале.

Рост значений \bar{M} с приближением к ФП (рис.5-8, кривая 1) можно объяснить возрастающим вкладом ориентационной поляризации, большими значениями коэффициента \bar{r} (см.рис.5-10) для СНС - ситуация, подобная случаю PZN (/103/; разд.1.2.2) и ЦТСЛ (разд.

3.3.2) - и, повидимому, также особенностями ориентационных процессов в СНС. С увеличением температуры (рис.5-8, кривая 1) и уменьшением длительности воздействующих импульсов t (рис.5-9) влияние ориентационных процессов поляризации уменьшается и \bar{M}

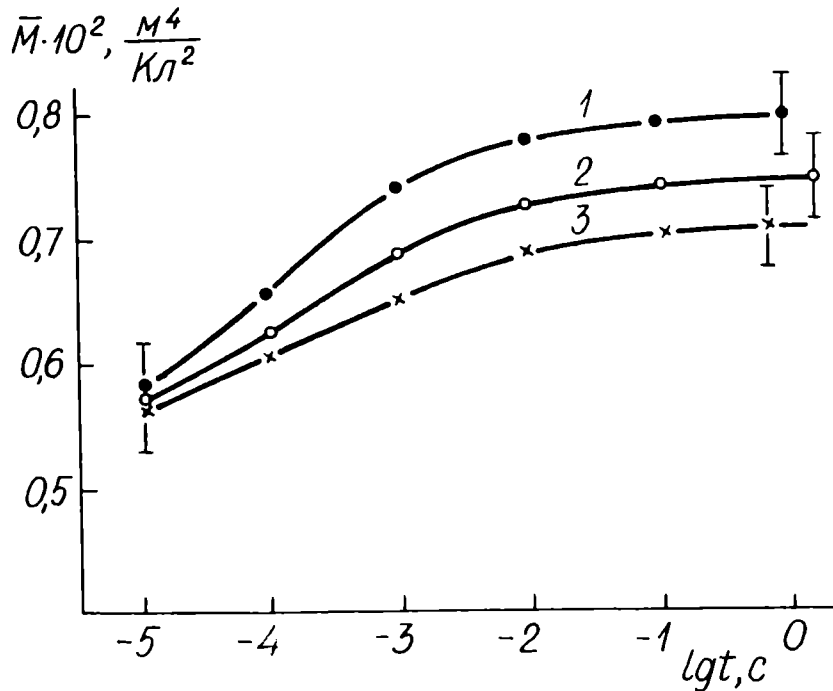


Рис.5-9. Временные зависимости эффективного ЭО-коэффициента \bar{M} для керамики СНС.

1 - $T=92^{\circ}\text{C}$; 2 - $T=108^{\circ}\text{C}$; 3 - $T=120^{\circ}\text{C}$. $E=6$ кВ/см;

$\lambda=540$ нм.

стремится к истинной, не зависящей от T величине $\bar{M} \approx 0,60 \cdot 10^{-2}$ $\text{м}^4/\text{Кл}^2$. Аналогичное поведение коэффициента \bar{M} нами получено и для керамики ЦТСЛ 8/65/35 (рис.3-13, 3-17), однако, т.к. в последнем случае ФП более размыт, вклад ориентационных процессов имеет место в большем интервале температур выше $T_{\text{п}}$.

Для относительной полноты информации приведены также температурные зависимости эффективных линейных ЭО-коэффициентов \bar{r} и \bar{m} для керамики СНС (рис.5-10). При $T=20^{\circ}\text{C}$ ($E=10$ кВ/см) получены следующие значения этих коэффициентов: $\bar{r} = (2,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$ м/В; $\bar{m} = (2,7 \pm 0,1) 10^{-3}$ $\text{м}^2/\text{Кл}$.

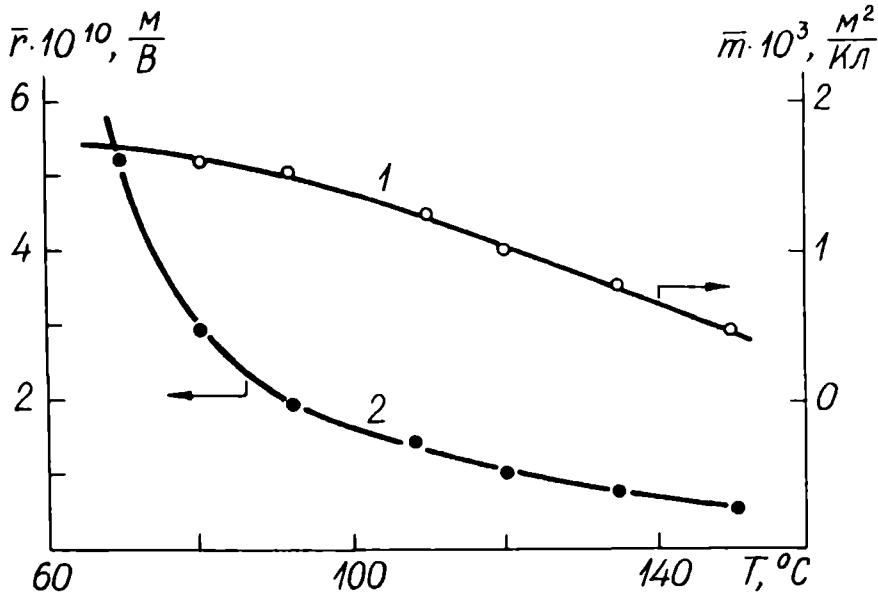


Рис.5-10. Температурные зависимости линейных ЭО-коэффициентов \bar{r} (2) и \bar{m} (1) для СНС. $\lambda = 540$ нм.

Выводы

В настоящей главе анализировались основные результаты комплексного исследования $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$, впервые полученного в виде прозрачной керамики. Прозрачность образцов объясняется относительно небольшим (ромбоэдрическим) искажением кубической решетки и соответствующим подбором технологии изготовления.

В СНС имеет место средне размытый ФП, о чем свидетельствует: форма кривых $\epsilon(T)$; отсутствие дополнительного пика на кривых $\epsilon(T)$; частотная дисперсия ϵ ; отсутствие "области нечеткой симметрии"; малая разность $T_{\text{M}} - T_{\text{П}}$; форма пика $\alpha_T(T)$; значения параметров ξ и ζ , характеризующих ФП; температурные и временные зависимости ЭО-коэффициентов.

Степень размытия ФП в СНС является большей, чем, например, в керамике BaTiO_3 , меньшей, чем в монокристаллах PMN и керамике типа ЦТСЛ 8/65/35 и примерно такой же как в ЦТСЛ X/65/35, где

$\chi \leq 1$.

Процесс перестройки структуры в СНС выше T_{Π} имеет сложный характер, что обнаруживается рентгеноструктурным исследованием, особенностями диэлектрических параметров в диапазоне СВЧ и особенностями поведения $\alpha_T(T)$.

В качестве преимуществ керамики СНС перед другими составами ЭОСК можно назвать :

- сдвиг края поглощения в более коротковолновую область (на ≈ 10 нм);
- низкие значения коэрцитивной силы ($E_c = 3-4$ кВ/см) и высокую прямоугольность петель диэлектрического гистерезиса ($P_{ост}/P_{полн} = 0,87-0,93$) при $T=20^{\circ}\text{C}$, что вместе с относительно большими (лишь немногим уступающими ЦТСЛ 8/65/35) ЭО-коэффициентами приводит к снижению управляющих напряжений и делает материал перспективным для применения в устройствах с матричной адресацией (более подробно см. разд. 6.3).

Г Л А В А У I

О ВОЗМОЖНОСТЯХ СОЗДАНИЯ СВЕТОМОДУЛИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ
НА ОСНОВЕ ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

Проблемы применения ЭОСК затронуты в нескольких работах /7,9-II,184-187,209,241/ по теме диссертации, в том числе и в специально посвященных прикладным вопросам /98,169,242,243/. Видное место уделялось макетированию светомодулирующих устройств (несколько приборов создано впервые в СССР), т.к. только на основе действующих макетов может быть показана пригодность получаемого материала и используемых физических принципов для создания и дальнейшего внедрения соответствующих устройств.

6.1. Анализ некоторых физических основ построения
светомодулирующих приборов на основе ЭОСК

По способу адресации светомодулирующие устройства подразделяются на электрически и оптически управляемые ^{ж)}. Электрическая адресация может быть либо индивидуальной, либо матричной. Индивидуальная адресация при большом числе элементов (10^2-10^4) затруднена из-за множества необходимых электродов и усложнения схем управления. Однако она по сравнению с матричной характеризуется возможностью селективной перезаписи информации, меньшими шумами, более высокой контрастностью C (см. табл. I-3).

^{ж)} В рамках настоящей работы рассматриваются только электрически управляемые устройства.

В устройствах с индивидуальной адресацией выгодно использовать ЭОСК, обладающую квадратичным ЭО-эффектом, и для недолго-временного запоминания информации (если это необходимо) работать в режиме "квaziпамяти" (электростатической памяти) /119/. Такие приборы характеризуются также высоким быстродействием, поскольку при переключении отсутствует "классический" механизм переориентации доменов (см. разд. 3.3.3). Кроме того, легко осуществимо стирание и практически отсутствуют усталостные явления.

При матричной адресации требуется использование керамики с "ЭО-памятью" и с наличием истинного порога переключения. Последний обычно не является строго определенным параметром для сегнетокерамики (в том числе и ЦТСЛ), что обуславливается разбросом величин коэрцитивной силы E_c для отдельных доменов. Определенной перспективой в этой связи характеризуется низкокоэрцитивная керамика СНС (см. Гл. У, разд. 6.3) с высокой прямоугольностью диэлектрической петли гистерезиса. При использовании ЭОСК "с памятью" возникает также проблема усталости. Нами исследовано /169/ влияние циклического переключения под воздействием несимметричных биполярных импульсов на контрастность для ЦТСЛ 8/65/35 в режиме поперечного эффекта. Наблюдается изменение C уже после 10^4 - 10^5 переключений. Процессы усталости, повидимому, обусловлены постепенным накапливанием объемных зарядов на доменных стенках. В результате этого последние локализуются и число доменных переключений уменьшается. В ЦТСЛ 8/65/35 эффекты усталости все же выражены намного слабее, чем, например, в монокристаллах $BaTiO_3$ и в СЭТР на его основе. Это, по нашему мнению, обусловлено малой концентрацией доменных стенок в ЦТСЛ из-за мелкозернистой структуры последнего (разд. 2.1). Если настоящее предположение верно, то один из путей уменьшения процессов усталости ЭОСК - синтез еще более мелкозернистой керамики.

В /242/ нами было предложено управление ЭОСК, обладающей квадратичным ЭО-эффектом, с помощью прозрачных электродов ($In_2O_3 - SnO_2$) матричного типа. Использовался эффект, аналогичный "краевому", исследованному Дрейком /99/ в керамике с "ЭО-памятью". Макет с удовлетворительными техническими характеристиками работал в режиме "квазипамяти". В дальнейшем "краевой" эффект в "квадратичной" керамике основательно изучен в /171/ Климовым и др..

Еще одна возможность пространственной модуляции света – при помощи обратного пьезоэффекта, изучена нами в /98/. Заряд на поверхность керамики наносился электронным пучком.

Полученная в результате комплексных исследований (см. Гл. III, IV) информация была использована для подбора оптимальных составов ЭОСК при создании макетов светомодулирующих устройств. В качестве керамики, обладающей квадратичным ЭО-эффектом (без "ЭО-памяти") был выбран состав ЦГСЛ 10/65/35, т.к. в нем полностью отсутствуют остаточные явления, относительно мало полуволновое напряжение $U_{\lambda/2}$ и характерно высокое быстродействие (см. рис. 6-1). Следует сразу добавить, что технические параметры устройств (контрастность S , оптическая эффективность H , быстродействие) определяются не только составом ЭОСК, но и "геометрией" прибора (толщиной керамической пластинки, конфигурацией электродов) – см. табл. 3-1. Это вполне относится и к $U_{\lambda/2}$. В /97, 100, 169, 191/ показано, что оптимальной "геометрией" образцов в случае поперечного квадратичного ЭО-эффекта является $a/d \approx 1$ (a – ширина зазора между электродами, d – толщина пластинки), т.е. при этих условиях имеют место наименьшие значения $U_{\lambda/2}$ и энергии переключения. Толщина пластинок ЭОСК (чтобы избежать увеличения оптических потерь и

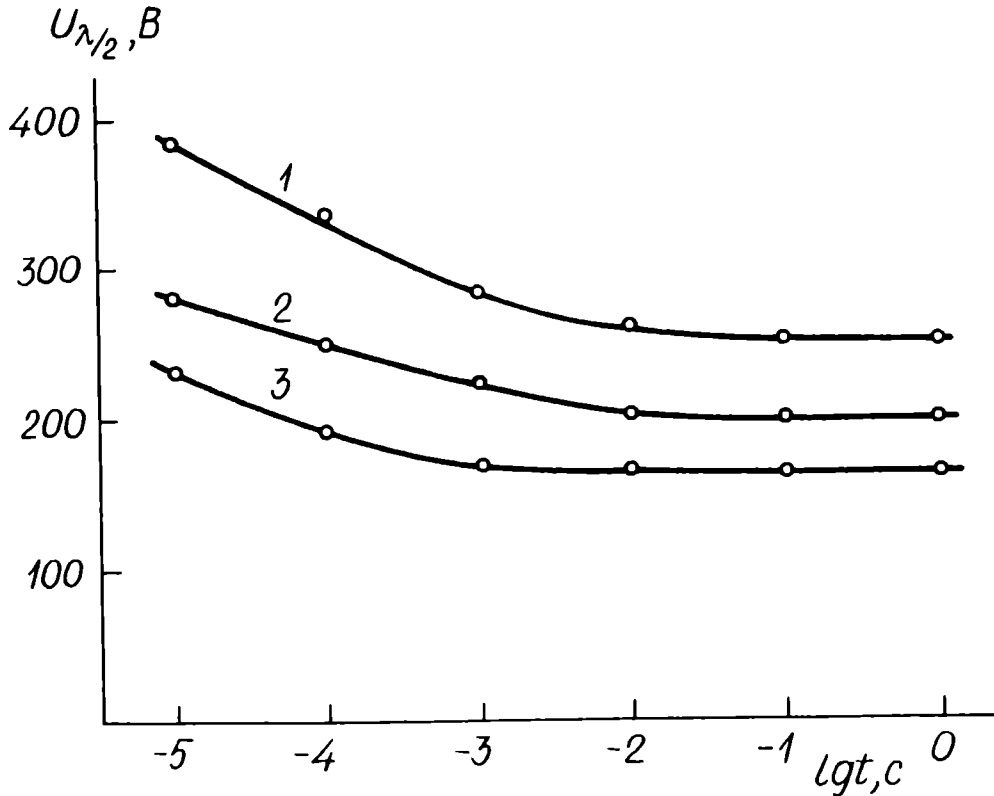


Рис.6-1. Временные зависимости полуволнового напряжения $U_{\lambda/2}$ для трех составов ЭОСК.
 1 - СНС, $T=85^{\circ}\text{C}$; 2 - ЦТСЛ 8/65/35, $T=85^{\circ}\text{C}$; 3 - ЦТСЛ 10/65/35, $T=20^{\circ}\text{C}$. $\lambda=540\text{нм}$; $a=d=300\text{ мкм}$; длина зазора между электродами - 4 мм.

сохранить механическую прочность образцов) обычно находится в пределах 100-300 мкм (см.табл.1-3).

Экспериментальные результаты исследования временных зависимостей $U_{\lambda/2}$ для образцов единичных размеров ($a=d=300\text{ мкм}$) трех составов ЭОСК приводятся на рис.6-1. Эти данные характеризуют быстроедействие для образцов конкретной "геометрии" (в частности, для ЦТСЛ 10/65/35, они качественно согласуются с результатами исследований /122,124/).

Так как для всех трех керамик при заданных на рис.6-1 температурах измерений в пределах приложенных в эксперименте полей

линеаризация ЭО-эффекта не имеет места (осуществляется квадратичный ЭО-эффект - см. разд. 3.3.2, 5.2.5), то $U_{\lambda/2}$ можно рассчитать по формуле из [97]

$$U_{\lambda/2} = \left[\frac{\lambda}{n^3 \bar{R}} \right]^{1/2} \frac{\alpha}{d^{1/2}}, \quad (6-1)$$

где λ - длина волны излучения, n - коэффициент преломления, \bar{R} - эффективный квадратичный ЭО-коэффициент.

Подставив в (6-1) $\lambda = 540$ нм, $n = 2,5$, $\bar{R} = 7,0 \cdot 10^{-16}$ м²/В² (квазистатический режим - данные из рис. 3-II) и сделав поправку по формуле (2-7), для ЦТСЛ 10/65/35 получаем $U_{\lambda/2} = (175 \pm 10)$ В, что согласуется с экспериментальными данными при $t > 10^{-3}$ с (см. рис. 6-I, кривая 3). Для ЦТСЛ 8/65/35 (пользуясь значением $\bar{R} = 6,0 \cdot 10^{-16}$ м²/В² из рис. 3-I3) соответственно получаем $U_{\lambda/2} = (191 \pm 10)$ В.

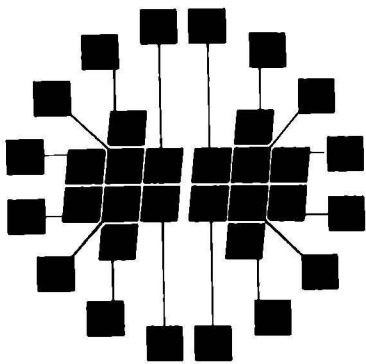
6.2. Экспериментальные макеты устройств

В настоящем разделе приведем краткую информацию о четырех частично оригинальных макетах, созданных на основе ЦТСЛ 10/65/35 (на материале, обладающем квадратичным ЭО-эффектом) в поперечном режиме коммутирования.

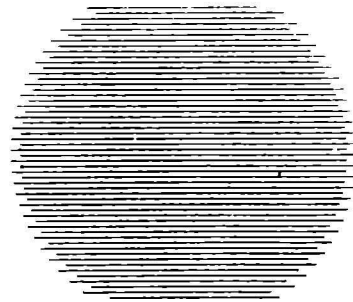
Для создания цифрового индикатора [242] на полированную пластинку из ЭОСК с обеих сторон наносились совмещенные металлические непрозрачные электроды (по методике, изложенной в разд. 2.1 или при помощи фотолитографии) сегментного типа (рис. 6-2а). Потом пластинка (как и в случае всех следующих макетов) помещались между скрещенными поляроидами. Индикатор, управлялся коммутирующим устройством и работал в комплекте с диапроектором; устройство функционировало в "оперативном" режиме или в режиме "квaziпамяти".

Различные применения может найти широкоапертур -

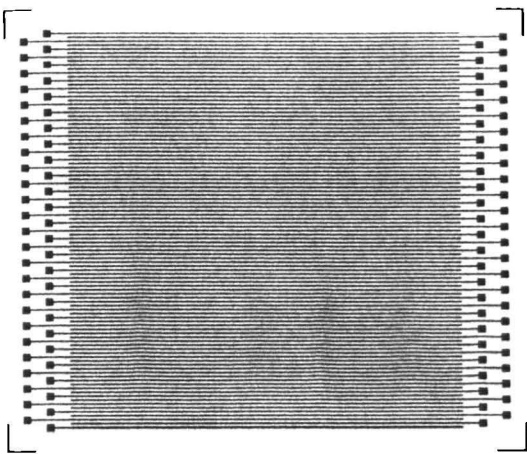
ный модулятор света (гребенчатая система электродов — рис. 6-2б; на рис. не изображены дугообразные электроды, присоединяющие проводящие полосы к источнику питания). К устройствам такого типа можно отнести оптические затворы, спек-



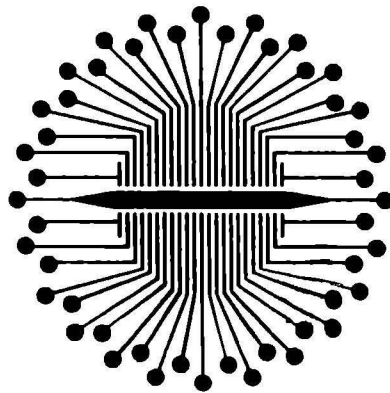
а)



б)



в)



г)

Рис. 6-2. Конфигурации микроэлектродов.

а — цифровой индикатор; б — широкоапертурный модулятор;
в — выбиратель строк; г — управляемый транспарант.
Увеличение в 2,5 раза.

тральные фильтры, очки для стереовидения, а также светозащитные фильтры и очки (см. табл. I-3). О разработке макета последних впер-

ые в СССР было сообщено нами в /185,242/; в дальнейшем показатели качества очков были усовершенствованы /101/. Светозащитные очки при помощи устройства управления и приемника излучения работают в автоматическом режиме (скорость заширования до оптической плотности 3,5 – около 50 мкс; оптическая плотность в открытом состоянии – 1).

В ы б и р а т е л ь с т р о к предназначен для выбора отдельных строк при считывании информации в оперативном голографическом устройстве памяти, чем и объясняются специальные требования к его конфигурации – размеры отдельных элементов – 0,1x20мм; шаг – 0,2 мм; число элементов – 100 (рис.6-2в). Пропускание отдельных строк в открытом состоянии (оптическая эффективность H) составляет 40% (при использовании в качестве источника света *He-Ne* лазера; $\lambda = 632,8$ нм); контрастность C (отношение максимального пропускания к минимальному) равно 100:1. Следует добавить, что здесь в отличие от широкоапертурного модулятора, каждая строка может быть включена или выключена селективно, т.е. применена индивидуальная адресация.

Индивидуальная адресация использована также при создании макета **линейного управляемого транспаранта (УТ)** /169/, позволяющего осуществлять при помощи электрических сигналов одномерную пространственно-временную модуляцию света. Такой УТ по сравнению с УТ матричного типа, разумеется, лишен возможности двумерной модуляции света, однако, с другой стороны, он лишен и трудностей реализации матричной адресации для ЭОСК (см.разд.6.1). Линейные УТ подобного типа (см.также /167,168/) могут быть с успехом применены для записи информации методом одномерной голографии /200/.

Для создания линейного УТ на керамической пластинке диаметром 23 мм и толщиной 150 мкм размещены 46 элементов размером 150x150

мкм, расположенных между большим центральным электродом и концами индивидуально управляемых электродных полос - рис.6-2г. Не-выбранные электроды находятся при потенциале центрального электрода. Управляющее напряжение U_T при длительности воздействующих прямоугольных импульсов $t=10\text{мкс}$ составляет 160 В, контрастность $C=200:1$ ($\lambda=632,8\text{мм}$); значение C не меняется вплоть до $5 \cdot 10^{10}$ циклов переключения.

6.3. Перспективы применения сегнетокерамики СНС

Полуволновое напряжение $U_{\lambda/2}$ для СНС в квазистатическом режиме поперечного ЭО-эффекта при $T=85^\circ\text{C}$ равно ≈ 250 В (рис.6-1, кривая 1). Это несколько больше, чем для ЦТСЛ 8/65/35 при $T=85^\circ\text{C}$ $U_{\lambda/2} \approx 200$ В (рис.6-1, кривая 2) и для ЦТСЛ 10/65/35 при $T=20^\circ\text{C}$ - $U_{\lambda/2} \approx 165$ В (рис.6-1, кривая 3). Расчет-проверка по формуле (6-1) для СНС (аналогично расчету для ЦТСЛ 10/65/35 и ЦТСЛ 8/65/35) используя $n=2,45$, $\bar{R}=3,3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В}^2$ (из рис.5-8), дает $U_{\lambda/2} = (263 \pm 10)$ В.

Несколько сильнее, чем при соответствующей температуре для ЦТСЛ, для СНС выражена временная зависимость $U_{\lambda/2}(t)$ - см. рис.6-1. Однако, при $T=20^\circ\text{C}$ (в режиме "ЭО-памяти") керамика СНС имеет некоторые преимущества перед ЦТСЛ 8/65/35.

Во-первых, СНС является более низкокоэрцитивным материалом - $E_c=3-4$ кВ/см (см.разд.5.2.3) по сравнению с ЦТСЛ 8/65/35 - $E_c \approx 4,5$ кВ/см /1,104/, что ведет к снижению управляющих напряжений до ≈ 180 В /241/ (снижение примерно на одну треть по сравнению с ЦТСЛ 8/65/35); $\lambda=540$ нм. Это обуславливается высокой прямоугольностью петель диэлектрического гистерезиса для СНС (см. разд.5.2.3), что несмотря на почти в три раза меньшие значения ЭО-коэффициента \bar{r} для СНС по сравнению с \bar{r} для ЦТСЛ 8/65/35

при $T=20^{\circ}\text{C}$ ($\bar{r}=(2,20\pm 0,05)\cdot 10^{-10}$ м/В для СНС и $\bar{r}=(5,80\pm 0,05)\cdot 10^{-10}$ м/В для ЦТСЛ 8/65/35) является причиной прироста $\Delta\bar{n}\approx 1,4\cdot 10^{-3}$ при меньших управляющих напряжениях *).

Во-вторых, высокая прямоугольность петель диэлектрического гистерезиса делает СНС более перспективным для применения в устройствах с матричной адресацией.

В-третьих, керамический СНС более стоек к эффекту фоторефракции - по сравнению с ЦТСЛ 8/65/35 дозу оптической радиации можно увеличить приблизительно в 3 раза. Под последней здесь подразумевается энергия облучения, вызывающая изменение начального $\Delta\bar{n}$ на 10% (например, при $\lambda=632,8$ нм для СНС она составляет 20.000 Дж/см^2 , для ЦТСЛ 8/65/35 - около $7,000 \text{ Дж/см}^2$) /230/.

В ы в о д ы

Наиболее высокими техническими параметрами (контрастностью, быстродействием, выдерживанием большого числа циклов переключения) характеризуются макеты устройств, созданные на керамике, обладающей квадратичным ЭО-эффектом, с применением индивидуальной электрической адресации в поперечном режиме. В настоящей работе для построения макетов цифрового индикатора, широкоапертурного модулятора света (в том числе, светозащитных очков), выбирателя строк и линейного управляемого транспаранта наиболее успешно ис-

*) Коэффициент \bar{r} определяется в линейной части петли гистерезиса; запись информации, в свою очередь, осуществляется при переполаризации материала, т.е. путем использования нелинейного участка зависимости $P(E)$. Экспериментально установлено, что при записи информации необходимо привести керамику в "состояние $\approx 3/4\lambda$ ", следовательно, при $\lambda=540\text{нм}$ и $d=300 \text{ мкм}$ необходимо изменение $\Delta n \approx \approx 1,4\cdot 10^{-3}$. Стирание информации осуществляется приложением $E \approx -E_c$ (если запись проведена положительным потенциалом).

пользована ЭОСК состава ЦТСЛ 10/65/35.

При создании устройств с матричной адресацией на ЭОСК еще не решен ряд проблем, связанных с отсутствием продольного ЭО-эффекта в керамике, с отсутствием истинного порога переключения для известных материалов, с явлением усталости керамики в сегнетофазе. В этой связи определенную перспективу представляет керамика скандата-ниобата свинца (СНС), обладающая высокой прямоугольностью петель гистерезиса и низкими управляющими напряжениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение подведем итоги проведенных исследований.

В первой главе дан обзор теоретического описания оптических и ЭО-свойств сегнетоэлектриков, особое внимание уделяется сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом (РФП). Подробно рассмотрены оптические, электрооптические свойства, а также особенности ФП в сегнетокерамике ЦТСЛ. Указывается на весьма неполное исследование ЭО-свойств (в том числе, температурных и временных зависимостей двупреломления и ЭО-коэффициентов) керамики. Подчеркнуто отсутствие единого мнения о микроскопическом механизме и кинетике РФП в ЦТСЛ. Отмечается также отсутствие работ, содержащих достаточно широкое комплексное исследование ЭОСК. На основе проведенного анализа литературных данных сформулирована задача работы.

Во второй главе излагается технология получения прозрачной керамики (способом горячего прессования в воздушной атмосфере), описываются методы контроля качества материала и задается последовательность операций при подготовке образцов к экспериментам. Приводятся методики комплексного изучения физических свойств ЭОСК (в том числе, рентгеноструктурных, микроструктурных, диэлектрических, оптических, упругих, электромеханических и тепловых); особое внимание уделяется описанию оригинальной экспериментальной установки для одновременного исследования ЭО- и диэлектрических характеристик.

Третья глава посвящена экспериментальному изучению диэлектрических, оптических и ЭО-свойств ЦТСЛ $\lambda/65/35$.

Установлено выполнение квадратичной зависимости /59/

$$1/\varepsilon = 1/\varepsilon_{\text{макс}} + \frac{(T-T_M)^2}{2\varepsilon_{\text{макс}}\delta^2}$$

в широком интервале температур (до $T=T_M+100^\circ\text{C}$ при больших значениях X); ход параметра $\delta(X)$ свидетельствует об увеличении размытия ФП с ростом X . Значения T_M увеличиваются, а $\varepsilon_{\text{макс}}$ уменьшаются с повышением частоты измерительного поля. При нагревании электрически поляризованных (ЭП) образцов (конкретных составов в определенном интервале концентраций лантана X) при $T \approx T_{\text{II}}$ появляется дополнительный пик на кривых $\varepsilon(T)$.

В результате проведенных исследований оптических свойств ЦТСЛ 9-10/65/35 (в частности, по основным дисперсионным параметрам s_0 и λ_0 модели Дидоменико-Уэмпла) можно заключить, что оптические спектры для этой керамики как качественно, так и количественно близки к спектрам других сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа, содержащих свинец. Это обусловлено, по-видимому, аналогичной зонной структурой этих материалов. В области ФП на температурных зависимостях коэффициента поглощения $\alpha(T)$ и ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ аномалий, характерных для случая четких ФП не наблюдается.

При $X=7-8$ установлена максимальная чувствительность ЦТСЛ 10/65/35 к электрическому полю и гидростатическому давлению.

Для ЭП-образцов ЦТСЛ 10/65/35 наиболее резкое изменение $\Delta n(T)$ в области T_{II} установлено для составов с $8 \leq X \leq 10$, несмотря на то, что для этих композиций ФП более размыт по сравнению с керамикой с $X < 8$. Объяснение данного экспериментального факта основывается на том, что ЭП-состояние для материала в вышеупомянутом интервале концентрации лантана является результатом упорядочивающего воздействия внешнего поля. При T_{II} в процессе нагрева ЭП-состоя-

ние полностью распадается на субмикродомены (полярные области размером меньше 0,01 мкм), и керамика уже не обнаруживает никаких эффектов дупреломления.

С увеличением $X \gg 10$ значения ЭО-коэффициентов \bar{R} и \bar{M} (при $T=20^\circ\text{C}$) постепенно уменьшается. Это связано с прогрессирующим размытием ФП в исследуемых составах и с уменьшением вклада ориентационных процессов поляризации в ЭО-эффект.

Для ЦТСЛ, как и в случае монокристаллов с РФП, установлена линеаризация квадратичного ЭО-эффекта (при $T > T_{\text{п}}$) с увеличением E . С приближением к $T_{\text{п}}$ имеет место сильное возрастание значений квадратичного ЭО-коэффициента \bar{R} и линейного ЭО-коэффициента \bar{r} . Впервые исследованная для ЦТСЛ зависимость $\bar{M}(T)$ выявила рост значений \bar{M} с приближением к $T_{\text{п}}$ со стороны высоких температур. Это можно объяснить увеличением вклада ориентационной поляризации, большими значениями линейного ЭО-коэффициента \bar{r} , а также особенностями ориентационных процессов в ЦТСЛ.

Для ЦТСЛ X/65/35 ($X > 4$) при $T > T_{\text{п}}$ установлена выраженная временная зависимость эффективного дупреломления $\Delta\bar{n}(t)$, поляризации $P(t)$ и ЭО-коэффициента $\bar{M}(t)$. Последние две зависимости для ЦТСЛ исследованы впервые, причем о зависимости $\bar{M}(t)$ в литературе нет сообщений не только для ЭОСК, но и для монокристаллов с РФП. Следует отметить, что $\bar{M}(t)$ является более чувствительным (по сравнению с $\Delta\bar{n}(t)$ и $P(t)$) "индикатором" динамики ЭО-эффекта, выявляющим вклад ориентационной поляризации. С ростом температуры и с увеличением концентрации лантана больше 10 ат.% зависимости $\Delta\bar{n}(t)$, $P(t)$ и $\bar{M}(t)$ становятся менее выраженными.

Четвертая глава посвящена выявлению связи особенностей структуры и ФП в ЦТСЛ X/65/35.

На основании комплексного исследования физических свойств ЭОСК (рентгеноструктурных, диэлектрических, электрооптических,

оптических, акустических и тепловых) существенно уточнена фазовая диаграмма для концентрационного ряда ЦТСЛ X/65/35 ($0 \leq X \leq 15$). Для характеристики особенностей фазовой диаграммы введено понятие концентрационной области "нечеткой симметрии" ("ОНС"), которая в общем случае включает в себя композиции, обладающие хотя бы одним из (или совокупностью) следующих признаков 1) меняется симметрия фазы (или фазовый состав) в ЭП-состоянии по сравнению с ТД-состоянием; 2) имеет место сосуществование фаз; 3) нельзя рентгенографически четко выявить структуру материала в ТД- (а иногда и в ЭП-) состояниях.

Для образцов ЦТСЛ X/65/35 с $X < 4$ имеет место ФП с относительно небольшой степенью размытия, что подтверждается рядом экспериментальных данных, в частности, отчетливо выраженным отрицательным пиком на температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения $\alpha_T(T)$. На основании данных комплексных измерений (диэлектрических свойств в килогерцевом диапазоне, в диапазоне СВЧ и при высоком гидростатическом давлении, а также тепловых свойств) для составов ЦТСЛ X/65/35 ($X=0;1;2$) могут быть рассчитаны параметры, характеризующие сегнетоэлектрический ФП (например, для $X=1$ скачок спонтанной поляризации $P_{sc} = 7,2 \text{ мкКл/см}^2$, степень размытия $\xi = 2,06$ град, сегнестабильность $\zeta = 1,23 \cdot 10^3 \text{ СГС}$).

Фазовый переход для образцов с $X \geq 4$ (составов, характеризующихся областью "нечеткой симметрии") следует отнести к категории сильно размытых. Ввиду разупорядоченности и дефектности структуры имеет место весьма сложный механизм возникновения ФП, выявляющийся в ряде экспериментально определяемых особенностей физических параметров. Фазовый переход осуществляется как бы поэтапно на нескольких уровнях, определяемых размерами образующихся полярных областей, притом отдельные этапы смещены друг

относительно друга по температурной оси.

В основу предложенной модели для качественного объяснения вышеуказанных экспериментальных данных положено представление о слабо скоррелированных флуктуирующих группах ангармонических осцилляторов (АО) с малым временем жизни, которые существуют в широкой области температур выше T_M . С приближением к T_M осуществляется "размягчение" большинства АО, однако начинается и другой процесс – образование субмикродоменов (слабо скоррелированных групп АО, малый размер которых не позволяет их обнаружить при помощи электронного микроскопа; их присутствие, однако, обнаруживается, например, отклонением зависимости $n(T)$ от линейного закона вплоть до $T=T_M+150$ град). Невысокие значения ϵ_{\max} (при T_M) и частотная дисперсия ϵ объясняются неоднородностью образующейся системы. Рост и объединение субмикродоменов при дальнейшем охлаждении образцов приводит к началу образования при $T=T_{\text{ОНС}}$ (при нижней температурной границе "ОНС") микродоменов (полярных образований величиной порядка нескольких десятых микрона) с отчетливыми признаками новой фазы. Это подтверждается рентгеноструктурными и оптическими исследованиями. Самопроизвольное образование двухпреломляющих макродоменов (доменов в обычном понимании этого слова) для образцов ЦТСЛ X/65/35, характеризующихся "ОНС", не обнаружено – процесс задерживается ввиду отсутствия "энергии активации", т.е. внешнего воздействия. Действительно, в результате приложения электрического поля при $T < T_{\text{П}}$ образуется стабильная макродоменная структура (ЭП-состояние). При нагревании образцов последняя при $T=T_{\text{П}}$ снова распадается на субмикродомены.

В пятой главе описывается целенаправленная попытка дальнейшей оптимизации параметров ЭОСК путем поиска новых композиций (помимо ЦТСЛ). В ней анализировались основные оригинальные результаты комплексного исследования $Pb(Sc_{0,5} \cdot Nb_{0,5})O_3$, впервые полу-

ченного в виде прозрачной керамики ^{*}).

В СНС имеет место средне размытый ФП при $T_{II} \approx 80^{\circ}\text{C}$; степень размытия является большей, чем, например, в керамике BaTiO_3 , но меньшей, чем в монокристаллах PMN и керамике ЦТСЛ 8/65/35 и примерно такой же как в ЦТСЛ X/65/35, где $X \leq 1$.

Абсолютные значения $\overline{\Delta n}$ для СНС несколько меньше по сравнению с $\overline{\Delta n}$ для ЦТСЛ 8/65/35, что соответственно немного снижает значения ЭО-коэффициентов для скандата-ниобата свинца. Следует добавить, что как и в случае ЦТСЛ, значение коэффициента \overline{M} увеличивается с приближением к ФП со стороны высоких температур.

В качестве преимуществ СНС перед другими составами ЭОСК можно назвать 1) сдвиг края поглощения в более коротковолновую область (на ≈ 10 нм); 2) низкие значения коэрцитивной силы ($E_c = 3-4$ кВ/см) и высокую прямоугольность петель диэлектрического гистерезиса ($P_{\text{ост}}/P_{\text{полн}} = 0,87-0,93$) при $T = 20^{\circ}\text{C}$, что вместе с ЭО-коэффициентами, по величине лишь немногим уступающими ЭО-коэффициентам ЦТСЛ 8/65/35, приводит к снижению управляющих напряжений и делает материал перспективным для применения в устройствах с матричной адресацией.

Шестая глава посвящена вопросам прикладного характера. В ней рассмотрены возможности создания светомодулирующих устройств на основе ЭОСК. Наиболее высокими техническими параметрами (контрастностью, быстродействием, выдерживанием большого числа циклов переключения) характеризуются макеты устройств, созданные на керамике, обладающей сильно выраженным квадратичным ЭО-эффектом и работающей в режиме поперечного эффекта с применением индивидуальной электрической адресации. Для построения макетов цифрового индикатора, широкоапертурного модулятора света (в том числе, светоза-

^{*} Имеется положительное решение на заявку на авторское свидетельство.

щитных очков), выбирателя строк и линейного управляемого транспаранта согласно нашим результатам может быть рекомендован состав ЦТСЛ 10/65/35. Несколько макетов (например, светозащитные очки) созданы впервые в СССР. Ожидаемый экономический эффект (определенный и заверенный заинтересованными организациями) от внедрения соответствующих приборов может составить сумму порядка несколько десятков тысяч в год.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Оптические спектры для керамики ЦТСЛ 9-10/65/35 как качественно, так и количественно близки к спектрам других сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа, содержащих свинец. В области фазового перехода в температурных зависимостях коэффициента поглощения $\alpha(T)$ и ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ аномалий не наблюдается.

2. Впервые для ЦТСЛ (в частности, для ЦТСЛ 8/65/35) установлена температурная и временная зависимость квадратичного ЭО-коэффициента \bar{M} ; с приближением к T_{II} со стороны высоких температур значения \bar{M} увеличиваются. Это можно объяснить ростом вклада ориентационной поляризации и большими значениями линейного ЭО-коэффициента \bar{r} .

3. Экспериментально показано, что временные зависимости эффективного двупреломления $\Delta\bar{n}(t)$, поляризации $P(t)$ и квадратичного ЭО-коэффициента $\bar{M}(t)$ для ЦТСЛ $X/65/35$ ($X > 4$) при $T > T_{II}$ ослабевают с ростом температуры и с увеличением концентрации лантана X в образцах свыше 10 ат.%.

4. Путем комплексного исследования физических свойств ЭОСК существенно уточнена фазовая диаграмма для концентрационного ряда ЦТСЛ $X/65/35$ ($0 \leq X \leq 15$). При $X=7-8$ установлена максимальная чувствительность ЦТСЛ $X/65/35$ к электрическому полю и гидростатическому давлению. Для характеристики особенностей фазовой диаграммы введено понятие концентрационной области "нечеткой симметрии".

5. Для керамики ЦТСЛ $X/65/35$, где $X < 4$, имеет место ФП с от-

носителю небольшой степенью размытия. Для составов с $X=0;1;2$, на основании данных комплексных исследований рассчитаны параметры, характеризующие фазовый переход (скачок спонтанной поляризации P_{sc} , степень размытия ξ , сегнетостабильность ζ).

6. Для образцов с $X \geq 4$, ввиду разупорядоченности и дефектности структуры, имеет место весьма сложный механизм возникновения сильно размытого фазового перехода. Последний осуществляется как бы поэтапно на нескольких уровнях, определяемых размерами образующихся полярных областей, причем отдельные этапы смещены друг относительно друга по температурной оси.

Для качественного объяснения экспериментальных результатов предложена модель слабо скоррелированных ангармонических осцилляторов. При рассмотрении кинетики ФП введен ряд условных терминов (субмикродомен, микродомен, макродомен), облегчающих описание постепенного образования полярных областей соответствующих размеров.

7. Впервые в виде прозрачной керамики получен скандат-ниобат свинца (СНС) и проведено комплексное исследование его физических (в том числе, оптических и электрооптических) свойств. Низкие значения коэрцитивной силы (3–4 кВ/см) и высокая прямоугольность петель диэлектрического гистерезиса (0,87–0,93) при $T=20^{\circ}\text{C}$, наряду с высокими значениями ЭО-коэффициентов материала приводят к снижению управляющих напряжений для СНС (по сравнению, например, с ЦТСД 8/65/35), и делают прозрачную керамику скандата-ниобата свинца перспективной для применения в устройствах с матричной адресацией.

8. Наиболее высокими техническими параметрами характеризуются макеты устройств, созданные на керамике, обладающей сильно выраженным квадратичным ЭО-эффектом и работающей в режиме попе-

речного эффекта с применением индивидуальной адресации. Для построения макетов цифрового индикатора, широкоапертурного модулятора света (в том числе, светозащитных очков), выбирателя строк и линейного управляемого транспаранта может быть рекомендован состав ЦТСЛ 10/65/35.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

П. I. Оценка ошибок экспериментальных результатов

Обработка экспериментальных данных производилась согласно методике /192/. Из-за наличия случайных ошибок n измерения некоторой величины x неодинаковы и дают значения

$$x_1, x_2, \dots, x_n \quad (\text{П I-1})$$

В качестве искомой величины выбиралось среднее арифметическое \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{П I-2})$$

Чтобы найти среднеквадратичную ошибку среднего σ , для каждого i -го измерения рассчитывался остаток d_i

$$d_i = x_i - \bar{x}, \quad (\text{П I-3})$$

а потом и среднее значение r суммы n остатков, взятых без учета их знака

$$r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (\text{П I-4})$$

Если предположить, что серия результатов подчиняется гауссову распределению, то для нахождения σ можно пользоваться формулой Питерса /192/

$$\sigma \approx \frac{5}{4} \frac{r}{(n-1)^{1/2}} \quad (\text{П I-5})$$

С другой стороны, в случае $n < 4$, допустимо пользоваться простым соотношением

$$\sigma \approx r \quad (\text{П I-6})$$

Максимальная ошибка

$$\Delta = 3\sigma \quad (\text{П I-7})$$

Систематическими ошибками (погрешностями измерительной аппарату-

ры) по сравнению с величиной максимальной случайной ошибки Δ можно пренебречь.

Нахождение максимальной ошибки расчетных характеристик продемонстрируем на конкретном примере. Для керамики СНС в квазистатическом режиме при $T=92^{\circ}\text{C}$ измерены следующие параметры (задаются с максимальными ошибками Δ)

$$U_0 = 0,76 \pm 0,01 \text{ В}; \quad d = (260 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см};$$

$$l = 0,498 \pm 0,001 \text{ см};$$

$$I^+ = 17,6 \pm 0,1 \text{ усл.ед.}; \quad I_0 = 20,0 \pm 0,1 \text{ усл.ед.}$$

Обозначения параметров см. в разд.2.3.

Поляризация P рассчитывалась по формуле (2-5)

$$P = \frac{C_0 U_0}{dl},$$

а максимальную абсолютную погрешность поляризации ΔP удобно определить методом дифференцирования

$$\Delta P = P \left(\left| \frac{\Delta U_0}{U_0} \right| + \left| \frac{\Delta d}{d} \right| + \left| \frac{\Delta l}{l} \right| \right) \approx$$

$$\approx 12,0(0,013 + 0,004 + 0,002) \approx 0,2 \text{ мкКл/см}^2.$$

Ошибка, вносимая эталонным конденсатором C_0 пренебрежимо мала.

Следовательно, имеем

$$P = 12,0 \pm 0,2 \text{ мкКл/см}^2.$$

Эффективное двупреломление получаем, пользуясь соотношением (2-4)

$$\Delta \bar{n} = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{I^+}{I_0}}$$

Ошибка здесь предпочтительнее рассчитывать методом подстановки

$$\Delta(\Delta \bar{n})_d = \left| \Delta \bar{n} - \frac{\lambda}{\pi(d + \Delta d)} \arcsin \sqrt{\frac{I^+}{I_0}} \right| \approx 0,003 \cdot 10^{-3}.$$

Аналогично

$$\Delta(\Delta \bar{n})_{I^+} \approx 0,005 \cdot 10^{-3}; \quad \Delta(\Delta \bar{n})_{I_0} \approx 0,001 \cdot 10^{-3}.$$

В результате $\Delta(\Delta \bar{n}) \approx 0,01 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta \bar{n} = (0,81 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$.

Рассчитаем также эффективный квадратичный ЭО-коэффициент \bar{M} по формуле (I-30)

$$\bar{M} = - \frac{2 \Delta \bar{n}}{n^3 p^2}$$

Для нахождения ошибки здесь, как и в случае поляризации, удобнее пользоваться методом дифференцирования (погрешность, вносимой коэффициентом преломления n можно пренебречь - см. разд. 2.2).

$$\Delta \bar{M} = \bar{M} \left(\left| \frac{\Delta(\Delta \bar{n})}{\Delta \bar{n}} \right| + 2 \left| \frac{\Delta p}{p} \right| \right) \approx 0,77 \cdot 10^{-2} \cdot (0,01 + 0,03) \approx \\ \approx 0,04 \cdot 10^{-2} \text{ м}^4/\text{Кл}^2.$$

Следовательно, $\bar{M} = (0,77 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ м}^4/\text{Кл}^2$.

П.2. Список наиболее часто употребляемых обозначений физических величин и сокращений

Обозначение	Наименование	Размерность
1	2	3
E	напряженность электрического поля	кВ/см
T	температура	град
P	поляризация	мкКл/см ²
ϵ	относительная диэлектрическая проницаемость	-
n	коэффициент преломления	-
α	коэффициент поглощения	см ⁻¹
R	коэффициент отражения	-
Δn	двупреломление	-
$\Delta \bar{n}$	эффективное двупреломление	-
λ	длина волны излучения	нм
r_{ij}	линейный ЭО-коэффициент (по полю)	м/В
\bar{r}	эффективный линейный ЭО-коэффициент (по полю)	м/В

1	2	3
\bar{m}	эффективный линейный Ю-коэффициент (по поляризации)	$\text{м}^2/\text{Кл}$
R_{ij}	квадратичный Ю-коэффициент (по полю)	$\text{м}^2/\text{В}^2$
\bar{R}	эффективный квадратичный Ю-коэффициент (по полю)	$\text{м}^2/\text{В}^2$
M_{ij}	квадратичный Ю-коэффициент (по поляризации)	$\text{м}^4/\text{Кл}^2$
\bar{M}	эффективный квадратичный Ю-коэффициент (по поляризации)	$\text{м}^4/\text{Кл}^2$
P_S	спонтанная поляризация	$\text{мКл}/\text{см}^2$
P_{Sc}	скачок спонтанной поляризации	$\text{мКл}/\text{см}^2$
$P_{\text{инд}}$	индуцированная поляризация	$\text{мКл}/\text{см}^2$
$P_{\text{ост}}$	остаточная поляризация	$\text{мКл}/\text{см}^2$
$\varepsilon_{\text{макс}}$	максимальное значение диэлектрической проницаемости	-
E_C	коэрцитивная сила	$\text{кВ}/\text{см}$
T_{II}	температура фазового перехода	град
T_M	температура максимума диэлектрической проницаемости	град
$T_{\text{онс}}$	нижняя температурная граница области "нечеткой симметрии"	град
T_0	температура Кюри-Вейсса	град
C_W	постоянная Кюри-Вейсса	град
ε_L	не зависящая от температуры часть ε , измеренного в диапазоне СВЧ	-
f	частота измерительного поля	Гц
t	длительность прямоугольных импульсов электрического поля	с
d	толщина керамической пластинки	мкм
a	ширина зазора между электродами	мкм
δ	параметр, определяющий степень размытия	град
ξ	степень размытия Φ	град
ζ	сенситивность	ед. напряженности эл. поля / ГСФ

1	2	3
a	линейный параметр ячейки	Å
α'	ромбоэдрический угол	град
β	моноклинный угол	град
V	объем элементарной ячейки	Å ³
E_g	ширина запрещенной зоны	эВ
α_T	коэффициент линейного теплового расширения	град ⁻¹
p	гидростатическое давление	кбар
κ^{-1}	объемная сжимаемость	м ² /Н
σ	коэффициент Пуассона	-
C	контрастность	-
$U_{\lambda/2}$	полуволновое напряжение	В

* * *

ЭО	-	электрооптический
СЭ	-	сегнетоэлектрик, сегнетоэлектрический
СК	-	сегнетокерамика
ЭОСК	-	электрооптическая сегнетокерамика
СЭТР	-	сегнетоэлектрический твердый раствор
АСЭ	-	антисегнетоэлектрик, антисегнетоэлектрический
ЦТСЛ	-	цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном
СНС	-	скандат-ниобат свинца
<i>PMN</i>	-	магнониобат свинца
<i>PZN</i>	-	цинкониобат свинца
ФП	-	фазовый переход
СЭФП	-	сегнетоэлектрический фазовый переход
РФП	-	размытый фазовый переход
ГП	-	горячее прессование
<i>K</i>	-	кубическая фаза

<i>K'</i>	-	псевдокубическая фаза
<i>P</i>	-	ромбоэдрическая фаза
<i>T</i>	-	тетрагональная фаза
<i>M</i>	-	моноклинная фаза
<i>O</i>	-	орторомбическая фаза
ТД	-	термически деполяризованное (состояние)
ЭП	-	электрически поляризованное (состояние)
ЭД	-	электрически деполяризованное (состояние)
СВЧ	-	сверхвысокие частоты
ГД	-	гидростатическое давление
"ОНС"	-	область "нечеткой симметрии"
АО	-	ангармонический осциллятор
УТ	-	управляемый транспарант

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Land C.E., Thacher P.D. Ferroelectric Ceramic Electrooptic Materials and Devices.- "Proc.IEEE", 1969, vol.57, No 5, p.751-768.
2. Land C.E., Thacher P.D., Haertling G.H. "Electrooptic Ceramics".- "Appl.Sol.St.Science", 1974, vol.4, p.137-233.
3. Land C.E. Information Storage and Display Techniques Using PLZT Ceramics.- "Proc.SPIE. Optical Information Processing", 1977, vol.83, p.44-50.
4. Pottharst J. Transparente Keramiken bieten neue Möglichkeiten in der Optoelektronik.- "Sprechsaal für Keramik, Glas, Baustoffe", 1974, Jg.107, No 5, s.182-185.
5. Василевская А.С., Сонин А.А. Электрооптическая керамика в оптоэлектронике.- "Микроэлектроника", 1976, т.5, № 1, с.3-15.
6. Левичев А.С., Смоля А.В., Фельдман Н.Б. Пьезоэлектрические и электрооптические характеристики керамики (Pb, La) $(Zr, Ti)_3O_7$.- В кн.: Технологические проблемы изготовления прецизионных электровакуумных и электронных приборов. Научные труды ВНИИ ОФИ, М., 1975, с.38-56.
7. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе.- "Учен.зап.Латв.ун-та" (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т.230, с.21-133.
8. Штернберг А.Р. Современные направления в технологии получения электрооптической сегнетокерамики.- "Учен.зап.Латв.ун-та"

- (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т.230, с.134-169.
9. Штернберг А.Р., Важа А.Н., Антонова М.К. Электрооптическая керамика и физические принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе.- В кн.: Новые пьезо-и сегнетоматериалы и их применение. Материалы семинара., М., 1975, с. 1-12.
 10. Штернберг А.Р. Прозрачная сегнетокерамика для использования в оптоэлектронике.- In; Proc. of the Summer School on Optoelectronics and Integrated Optics. Part I, Marianske Lazne, 1976, p.180-199.
 11. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики.- "Респ. межвед. сб. научных трудов" (Электрооптическая сегнетокерамика), Изд. отд. Латв. ун-та, Рига, 1977, с. 5-104.
 12. Haertling G.H. Ferroelectric Ceramic Materials.- US Patent 3.666.666, 1972.
 13. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы.- М., "Атомиздат", 1971, 328 с.
 14. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.- Л., "Наука", 1971, 476 с.
 15. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков.- М., "Наука", 1968, 463 с.
 16. Желудев И.С. Симметрия и ее приложения.- М., "Атомиздат", 1976, 286 с.
 17. Барфут Д. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений.- М., "Мир", 1970, 352 с.
 18. Анистратов А.Т. Электрооптические и упругооптические явления в сегнетоэлектрических кристаллах.- "Изв. высших учеб.

- заведений," 1975, № 4, с.7-22.
19. Wemple S.H. Electro-Optic Materials.- In.; Laser Handbook, Amsterdam, "North-Holland Publ.Co." 1972, p.975-993.
 20. Юркевич В.Э., Марван М. Термодинамическая теория двуупре-ломления сегнетоэлектрических кристаллов в области точки фазового перехода.- "Учен.зап.Латв.ун-та", (Размытые фа-зовые переходы), 1976, т.256, № 8, с.24-39.
 21. Zook J.D., Casselman T.N. Electro-Optic Effects in Para- electric Perovskites.- "Phys.Rev.Lett.", 1966, vol. 17, No.18, p.960-962.
 22. Kurtz S.K., Robinson F.N.H. A Physical Model of the Elec- tro-Optic Effect.-"Appl.Phys.Lett.", 1967, vol.10, No. 2, p.62-65.
 23. Камзина Л.С., Крайник Н.Н., Бережной А.А. Дисперсия элек- трооптического эффекта магнониобата свинца в видимой об- ласти спектра.- "ФТТ", 1973, т.15, № 10, с.3011-3013.
 24. DiDomenico M., Wemple S.H. Oxygen - Octahedra Ferroelec- trics.I.Theory of Electro-Optical and Nonlinear Optical Effects.-"J.Appl.Phys.", 1969, vol.40, No.2, p.720-734.
 25. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Бережной А.А., Мыльникова И.Е. Электрооптический эффект в кристаллах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. - "ФТТ", 1968, т.10, № 2, с.467-471.
 26. Thacher P.D. Electro-Optic g Coefficients of Pb - Con- taining Oxygen - Octahedra Ferroelectrics: Ceramic (Pb,Ba) (Zr, Ti) O_3 .- "J.Appl.Phys.", 1970, vol.41, No.12, p.4790- 4797.
 27. Smolensky G.A., Krainik N.N., Kamzina L.S., Karamyun A.A., Mylnikova I.E. Electro-Optical and Some Optial Properties of Lead Magnoniobate Crystals.- "Ferroelectrics", 1974, vol.7, p.99-100.

28. Крайник Н.Н., Трепаков В.А., Камзина Л.С., Сахаров Д.Г., Волик Б.А., Письменный В.А., Скорнякова К.И. Особенности электрооптического эффекта в магнониобате свинца в сильных переменных электрических полях в области размытого фазового перехода.- "ФТТ", 1975, т.17, № 1, с.208-212.
29. Krainik N.N., Smolensky G.A., Kamzina L.S., Trepakov V.A., Berezhnoi A.A. The Influence of Polarization Orientation Processes on the Optical and Electro-Optic Properties of Ferroelectrics with a Diffuse Phase Transition.- "Ferroelectrics", 1976, vol.12, p.169-171.
30. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Камзина Л.С., Трепаков В.А. Электрооптические и фотоиндуцированные эффекты в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом.- "Изв. АН СССР, Сер.физ.", 1977, т.41, № 4, с.721-726.
31. Uchida N. Two-Oscillator Description of Optical Properties of Oxygen - Octahedra Ferroelectrics- "J.Appl.Phys.", 1973, vol.44, No. 5, p.2072-2080.
32. Якубовский М.А., Рабкин Л.М., Коневская Л.С., Фесенко Е.Г. Оптические свойства монокристаллического $PbTiO_3$ в области края собственного поглощения.- "Кристаллография", 1974, т.19, № 4, с.873-875.
33. Kelly R.L. Pockels Effect in Zinc-Structure Ionic Crystals.- "Phys.Rev.", 1966, vol.151, No 2, p.721-726.
34. Мейснер Л.Б., Рез И.С. К теории диэлектрических и оптических свойств сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа.- "Изв. АН СССР, Сер.физ.", 1969, т.33, № 2, с.222-226.
35. Мейснер Л.Б., Рез И.С. Расчет электрооптических постоянных в "ионных" кристаллах.- "Кристаллография", 1973, т.18, № 3, с.457-458.

36. Кинасе В. Теоретическое описание электрооптического эффекта.- "Изв. АН СССР, Сер. физ.", 1977, т.41, № 3, с.478-484.
37. Кристофель Н.Н., Гулбис А.В. Спонтанное двупреломление в широкощельном выбронном сегнетоэлектрике.- "ФТТ", 1977, т.19, № 10, с.3071-3074.
38. Рез И.С. Сегнетоэлектрики для оптических применений.- "Изв. АН СССР, Сер. физ.", 1969, т.33, № 2, с.289-297.
39. Рез И.С. О некоторых перспективах в разработке электрооптической керамики.- "Учен.зап.Латв.ун-та", (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т.230, с.7-20.
40. Рез И.С. О некоторых кристаллохимических основах поиска эффективных материалов для рабочих тел элементов системы оптической обработки информации.- В.кн.: Свойства материалов, применяемых в устройствах оптоэлектроники, Красноярск, 1975, с.40-45.
41. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы.- М., "Мир", 1965, 555 с.
42. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа BaTiO_3 .- Рига, "Зинатне", 1971, 227 с.
43. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы.- Рига, "Зинатне", 1972, 311 с.
44. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Фазовые переходы в твердых телах. I. Термодинамический формализм структурных превращений в упорядоченных кристаллах.- "Учебное пособие", Изд.отд.Латв.ун-та., Рига, 1977, 100 с.
45. Daniels J. Calculation of the Dielectric Constants of Ferroelectric Ceramics.- "Phys.stat.sol.(a) " 1974, vol.21, p.497-505.

46. Исупов В.А. Термодинамический анализ фазовых переходов в перовскитных сегнетоэлектриках.- "ФТТ", 1977, т.19, № 5, с.1347-1353.
47. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Фазовые переходы в твердых телах. II. Термодинамика размерных эффектов.- "Учебное пособие", Изд.отд.Латв.ун-та., Рига, 1977, 76 с.
48. Фрицберг В.Я., Звиргзд Ю.А., Шебанов Л.А. Спонтанный электрооптический эффект в твердых растворах со структурой перовскита.- "Изв. АН СССР, Сер.физ.", 1975, т.39, № 6, с.1296-1301.
49. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества.- М., "Атомиздат", 1973, 472 с.
50. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки.- М., "Мир", 1975, 398 с.
51. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков.- М., "Наука", 1973, 327 с.
52. Берсукер И.Б., Вехтер Б.Г., Огурцов И.Я. Туннельные эффекты в многочастотных системах с электронным вырождением и псевдовырождением.-"УФН", 1975, т.116, № 4, с.605-641.
53. Kristoffel N., Kohn R. Electron-Phonon Interaction, Microscopic Mechanism and Properties of Ferroelectric Phase Transitions.- "Ferroelectrics", 1973, vol.6, p.3-12.
54. Mailyan G.L., Plakida N.M. Fluctuations of Order Parameter and Anharmonic Interaction in the Vibronic Model of Ferroelectrics.- "Phys.stat.sol.(b)", 1977, vol.80, p.543-547.
55. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Попов С.Н. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом.- "ФТТ", 1960, т.11, № 11, с.2906-2918.

56. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита.- "Докторская диссертация", Рига, 1975, 364 с.
57. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита.- "Учен.зап.Латв.ун-та" (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1975, т.235, с.5-43.
58. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита.- "Изв. АН Латв. ССР", 1977, № 2, с.6-27.
59. Kirillov V.V., Isupov V.A. Relaxation Polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)-a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition.- "Ferroelectrics", 1973, vol.5, p.3-9.
60. Исупов В.А. К вопросу о причинах размытия фазового перехода и релаксационного характера диэлектрической поляризации в некоторых сегнетоэлектриках.- "ФТТ", 1963, т.5, № 1, с.187-193.
61. Исупов В.А. К объяснению некоторых свойств сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.- Изв. АН СССР.Сер.физ.", 1964, т.28, № 4, с.653-657.
62. Кириллов В.В., Исупов В.А. Исследование диэлектрической поляризации $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в диапазоне частот 10^{-2} - 10^5 Гц.- "Изв. АН СССР.Сер.физ.", 1969, т.33, № 2, с.313-316.
63. Исупов В.А. Релаксационная диэлектрическая поляризация сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.- "Изв. АН СССР Сер.физ.", 1975, т.39, № 6, с.1312-1315.
64. Исупов В.А., Смирнова Е.П., Парфенова Н.Н., Зайцева Н.В., Пикуш Л.Г., Смоленский Г.А. Размытый фазовый переход в ниобате бария ($\text{BaO}:\text{Nb}_2\text{O}_5=3:5$) .- "Кристаллография", 1977, т.22, № 2, с.404-405.

65. Diamond H. Variation of Permittivity with Electric Field in Perovskite-Like Ferroelectrics.- "J.Appl.Phys.",1961, vol.32, No 5, 909-915.
66. Martirena H.T., Burfoot J.C. Grain-Size Effects and Properties of Some Ferroelectric Ceramics.- "J.Phys.C:Sol.St. Phys.", 1974, vol.7, p.3182-3192.
67. Martirena H.T., Burfoot J.C. Grain-Size and Pressure Effects on the Dielectric and Piezoelectric Properties of Hot-pressed PZT-5.-"Ferroelectrics",1974,vol.7,p.151-152.
68. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода.- "Изв. АН СССР.Сер.Физ.", 1964, т.28, с.649-652.
69. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Physical Characteristics of Solid Solutions in the Vicinity of Diffuse Phase Transitions with Respect to Fluctuations of Composition.- "Czech.J.Phys.", 1975, vol.B25, p.701-711.
70. Фрицберг В.Я., Борман К.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита.- "Учен. зап.Латв.ун-та" (Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита), 1974, т.189, с.99-149.
71. Перро И.Т., Фрицберг В.Я. Исследование упругих свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита.- "Учен.зап.Латв.ун-та." (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1976, т.250, с.47-58.
72. Фрицберг В.Я. Стабильность спонтанно поляризованного состояния в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита.- "Учен.зап.Латв.ун-та." (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах),1976,т.250, с.5-16.

73. Фрицберг В.Я., Тункун З.А. Феноменологическое описание размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в модели элементарных областей и определение степени размытия по кривым $\epsilon(T)$.- "Респ.межвед.сб.научных трудов" (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), Изд.отд.Латв.ун-та, Рига, 1978, с.
74. Фрицберг В.Я., Тункун З.А. О квадратичной зависимости диэлектрической проницаемости в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода.- "Респ.межвед.сб.научных трудов" (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), Изд.отд.Латв.ун-та, Рига, 1978, с.
75. Хотченков А.Г. Размытые фазовые переходы в сегнетоэлектриках.- "ФТТ", 1976, т.18, № 2, с.3709-3711.
76. Benguigui L. Thermodynamics of Diffused Phase Transitions in Dirty Ferroelectrics.- "Sol.St.Comm.", 1974, vol.14, No 8, p. 669-672.
77. Benguigui L., Bethe K. Diffused Phase Transitions in $Ba_x Sr_{1-x}TiO_3$ Single Crystals.- "J.Appl.Phys.", 1976, vol.47, No 7, p.2787-2791.
78. Burns G., Scott B.A. Index of Refraction in "Dirty" Displacive Ferroelectrics.- "Sol.St.Comm.", 1973, vol.13, No 3, p.423-426.
79. Burns G., Burstein E. "Dirty" Displacive Ferroelectrics.- "Ferroelectrics", 1974, vol.7, p.297-299.
80. Burns G. Dirty Displacive Ferroelectrics.- "Phys.Rev.B", 1976, vol.13, No 1, p.215-226.
81. Reinecke T.L., Ngai K.L. Disorder in Ferroelectrics.- "Sol. St.Comm.", 1976, vol.18, No 11/12, p.1546-1547.
82. Burggraaf A.J., Stenger C. On Diffuse Phase Transition.- In: Abstracts of the IV International Meeting on Ferroelectricity, Leningrad, 1977, p.90-91.

83. Бережной А.А. Исследование электрооптических свойств $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - Изв. АН СССР.Сер.Физ.", 1966, т.31, № 7, с.1154-1155.
84. Bonner W.A., Dearborn E.F., Geusic J.E., Marcos H.M., Van Uitert L.G. Dielectric and Electrooptic Properties of Lead Magnesium Niobate.- "Appl.Phys.Lett.", 1967, vol.10, No 5, p.163-165.
85. Смоленский Г.А., Бережной А.А., Крайник Н.Н., Мыльникова И. Е. Электрооптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов типа перовскита сложного состава.- "Изв. АН СССР.Сер. физ.", 1969, т.33, № 2, с.282-284.
86. Смоленский Г.А., Трепаков В.А., Крайник Н.Н. Рассеяние света в магнониобате свинца в диапазоне температур размытия сегнетоэлектрического фазового перехода.- "Письма в ЖЭТФ", 1974, т.20, № 5, с.322-325.
87. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Трепаков В.А., Назаренко Н.Б., Садыков М.С., Письменный В.А., Скорнякова К.П. Исследование рассеяния света в кристалле $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ при температурах размытого сегнетоэлектрического фазового перехода.- "Изв. АН СССР.Сер.Физ.", 1975, т.39, № 4, с.791-794.
88. Камзина Л.С., Крайник Н.Н., Нестерова Н.Н. Аномальное поведение коэффициента поглощения света в монокристаллах магнониобата свинца в области размытого сегнетоэлектрического перехода.- "ФТТ", 1972, т.14, № 7, с.2147-2150.
89. Lenzo P.V., Spencer E.G., Ballman A.A. Electrooptic Coefficients of Ferroelectric Strontium Barium Niobate.- "Appl. Phys.Lett.", 1967, vol.11, No 1, p.23-24.
90. Воронов В.В., Десяткова С.М., Ивлева Л.И., Кузьминов Ю.С., Ляпунова Л.Г., Осико В.В. Электрические и электрооптические свойства монокристаллов стехиометрического ниобата бария - стронция.- "ФТТ", 1973, т.15, № 7, с.2198-2200.

91. Yokomizo Y., Takahashi T., Nomura S. Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. - "J.Phys.Soc.Jap.", 1970, vol.28, No 5, p. 1278-1284.
92. Nomura S., Arima H., Kojima F. Quadratic Electrooptic Effect in the System $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$. - "Jap. J. Appl.Phys.", 1973, vol. 12, No 4, p.531-535.
93. Карамян А.А., Крайник Н.Н. Колебательный спектр кристалла $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - "ФТТ", 1973, т.15, № 8, с.2534-2537.
94. Карамян А.А. Колебательный спектр и дисперсия оптических констант кристалла $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - "ФТТ", 1976, т.18, № 10, с.3168-3170.
95. Горелик В.С., Рустамов Х.Ш., Кузьминов Ю.С., Сушинский М.М. Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния кристалла $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. - "ФТТ", 1977, т.19, № 11, с.3291-3296.
96. Смоленский Г.А., Прохорова С.Д., Синий И.Г., Чернышова Е.О. Мандельштам - бриллюэновское рассеяние света в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. - "Изв. АН СССР. Сер.физ.", 1977, т.41, № 3, с.611-614.
97. Адрианова И.И., Бережной А.А., Нефедова Е.В., Письменный В. А., Попов Ю.В., Скорнякова К.П. Управление оптическим излучением с помощью кристаллов магно-ниобата свинца. - "Оптика и спектроскопия", 1973, т.35, № 5, с.888-893.
98. Бутусов М.М., Иванов А.В., Косарев А.И., Круминь А.Э., Штернберг А.Р. Пространственные характеристики модуляции света с помощью обратного пьезоэффекта в сегнетоэлектрической керамике. - "ЖТФ", 1977, т.47, №.12, с.2561-2565.
99. Drake M.D. PLZT Matrix - Type Block Data Composers. - "Appl. Optics", 1974, vol.13, No 2 p.347-351.

100. Клотиньш Э.Э., Круминь А.Э., Ауза В.Я., Ильин У.Ю., Димза В.И. Распределение электрического поля в электрооптическом модуляторе света с планарными электродами.- "Учен.зап. Латв.ун-та" (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т. 230, с.247-277.
101. Клотиньш Э.Э., Круминь А.Э., Брант А.Э., Вейнбергс Ю.К., Добре А.Я., Капениекс А.Э., Кристин А.А. Основные показатели качества электрооптических светозащитных очков на основе керамики ЦТСЛ.- "Респ.межвед.сб.научных трудов" (Электрооптическая сегнетокерамика), Изд.отд.Латв.ун-та, Рига, 1977, с.214-220.
102. Бережной А.А., Попов Ю.В., Шерстнева Т.Н. Об электрострикционнооптических свойствах сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.- "ЖТФ", 1977, т.47, № 9, с.1996-1998.
103. Kojima F., Kuwata J., Nomura S. Electrooptic Effect in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.- "Proc. of the 1st Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications", Kyoto, 1977, p.155-160.
104. Heartling G.H., Land C.E. Hot-Pressed (Pb,La) (Zr,Ti) O_3 Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications.- "J.Amer.Cer.Soc.", 1971, vol.54, No 1, p.1-11.
105. Land C.E., Thacher P.D. Electrooptic Properties of Ba,Sn and La Modified Lead Zirconate Titanate Ceramics.- "The Physics of Opto-Electronic Materials," New-Yourk-London, Plenum Press, 1971, p.169-196.
106. Heartling G.H., Land C.E. Recent Improvements in the Optical and Electrooptic Properties of PLZT Ceramics.- "Ferroelectrics", 1972, vol.3, p.269-280.
107. Thacher P.D. A Linear Electrooptic Effect in Ferroelectric Ceramics: PLZT 12/40/60.- "Ferroelectrics", 1972, vol.3, p.147-150.

108. Land C.E. Variable Birefringence, Light Scattering and Surface - Deformation Effects in PLZT Ceramics.- "Ferroelectrics", 1974, vol.7., p.45-51.
109. Maldonado J.R., Meitzler A.H. Strain - Biased Ferroelectric - Photoconductor Image Storage and Display Devices.- "Proc.IEEE," 1971, vol.59, No 3, p.368-382.
110. Harris J.O., Cutchen J.T. Compositional Dependence of Electrical and Electro-Optic Characteristics of X/65/35 PLZT Ceramics for X 8,0 to 10,0.- "Ferroelectrics", 1976, vol. 10, No 1-4, p.175-179.
111. Okazaki K., Ohtsubo I., Toda K. Electrical, Optical and Acoustic Properties of PLZT Ceramics by Two-Stage Processing.- "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No 1-4, p.195-197.
112. Василевская А.С., Гродненский И.М., Левичев А.С., Слепков И.А., Смоля А.В., Сонин А.С., Фельдман Н.Б. Электрооптические свойства поляризованной керамики на основе цирконата-титаната $Pb-La$.- "Неорганические материалы", 1976, т.12, № 8, с.1504-1506.
113. Landry M.J., McCarthy A.E. Transmission Switching Characteristics of PLZT Shutters.- "Appl.Optics", 1973, vol.12, No 10, p.2312-2319.
114. Cutchen J.T., Heartling G.H. Material and Electrooptic Properties of the $(Pb,La)(Hf,Ti)O_3$ System.- "J. Amer.Cer. Soc.", 1973, vol.56, No 4, p.225-226.
115. Okazaki K., Nagata K., Saeki H., Kiuchi O, Electrical and Optical Properties of Hot-Pressed $Pb(La,Nb)O_3 - PbZrO_3 - PbTiO_3$ Ceramics.- "Memoires of the Defense Academy Japan", 1973, vol.13, No 2, p.131-147.
116. Yokosuka M. A New Transparent Ferroelectric Ceramic, Lanthanum Modified Lead - Barium Metaniobat (PBLN).- "Japan J. Appl.Phys.", 1977, vol.16, No 2,p.379-380.

117. Cutchen J.T., Harris J.O., Laguna G.R. Electrooptic Devices Utilizing Quadratic PLZT Ceramic Elements.- "SLA-73-0777", 1973, p.1-19.
118. Kirkby C.J. A PLZT Ceramic T.I.R. Diffraction Modulator.- "Optics Commun.", 1975, vol.13, No 3, p.330-332.
119. Carl K., Geisen K. Dielectric and Optical Properties of a Quasiferroelectric PLZT Ceramic.- "Proc.IEEE", 1973, vol. 61, No 7, p.967-974.
120. Maldonado J.R., Meitzler A.H. Ferroelectric Ceramic Light Gates Operated in a Voltage - Controlled Mode.- "IEEE Trans. Electron.Dev.", 1970, vol.17, No 2, p.148-157.
121. Chen F.S. Evaluation of PLZT Ceramics for Applications in Optical Communications.- "Optics Communications", 1972, vol.6, No 3, p.297-300.
122. Яшин Э.М., Ульянов Б.В., Жаботинский В.А., Брицын К.И. Гарбуз Н.Г., Костина Т.М., Щеголева А.М. Оптический затвор на основе ЦТСЛ - керамики.- "Неорганические материалы", 1977, т.13, № 4, с.717-720.
123. Wolfram G. Switching Characteristics and Speeds of PLZT - Ceramics and Their Effect on Optical Device Applications.- "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No 1-4, p.39-42.
124. Kirkby C.J. Electrooptic Switching Response in Cubic Phase PLZT Ceramic Materials.- "Appl.Optics", 1976, vol.15, No 4, p.828-830.
125. Cutchen J.T., Harris J.O., Laguna G.R. PLZT Electrooptic Shutters: Applications.- "Appl.Optics.", 1975, vol.14, No 8, p.1866-1873.
126. Василевская А.С., Гродненский И.М., Левичев А.С., Слепков И.А., Смоля А.В., Сонин А.С., Фельдман Н.Б. Электрооптические свойства и рассеяние света в ЦТСЛ - керамике.-

- "Изв. АН СССР.Сер.Физ.", 1975, т.39, № 6, с.1307-1311.
127. Miyauchi K., Toda G. Effects of Crystal - Lattice Distortion on Optical Transmittance of the (Pb,La) (Zr,Ti)O₃ System.- "J.Amer.Cer.Soc.", 1975, vol.58, No 9-10, p.361-363.
 128. Roberts H.N. Strain - Biased PLZT Input Devices (Page Composers) for Holographic Memories and Optical Data Processing.- "Appl.Optics", 1972, vol.11, No 2, p.397-404.
 129. Kumada A., Suzuki K., Kitta K. PLZT Analog Space Modulator.- In:Proc. of the 6-th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 1974, p.87-92.
 130. Perry W.E. Television Applications of PLZT Ceramics.- "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No 1-4, p.201-205.
 131. Kirkby C.J. Dispersion of Optical and Electro - Optic Properties of Hot-Pressed PLZT Ceramic Materials.- "Ferroelectrics", 1974, vol.7, p.157-159.
 132. Zvirgzd J.A. Refractive Index of Polycrystalline Ferroelectrics Determined by the Brewster Angle Method.- "Phys.stat.sol.(a)", 1975, vol.32, p.181-185.
 133. Lurio A., Burns G. Vibrational Modes in (Pb,La) (Zr,Ti)O₃ Ceramics.- "J.Appl.Phys.", 1974, vol.45, No 5, p.1986-1992.
 134. Heartling G.H. Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb,La) (Zr,Ti)O₃ System.- "J.Amer.Cer.Soc.", 1971, vol.54, No 6, p.31-37.
 135. Liu S.T., Heaps J.D., Tufte O.N. The Pyroelectric Properties of the Lanthanum - Doped Ferroelectric PLZT Ceramics.- "Ferroelectrics", 1972, vol.3, p.281-285.
 136. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Polymorphism and Pseudoferroelectricity in PLZT Ceramics.- "Proc.IEEE", 1973, vol.61, No 7, p.959-966.

137. Wolters M., Burggraaf A.J. Relaxational Polarization and Diffuse Phase Transitions of La- Substituted $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Ceramics.- "Mat.Res.Bull.", 1975, vol.IO, No 5, p.417-424.
138. Wolters M., Burggraaf A.J. Phase Relations and Dielectric Behaviour of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$ Ceramics with a Diffuse Phase Transition Region.- "Phys stat,sol.(a)", 1974, vol.24, p.341-350.
139. Keve E.T. Structure - Property Relationships in PLZT Ceramic Material.- "Ferroelectrics", 1976, vol.IO, No 1-4, p.169-174.
140. Liu S.T., Kyonka J.A. Study of Piezoelectric Properties of PLZT Ferroelectric Ceramics.- In:Abstracts of the IV International Meeting on Ferroelctricity, Leningrad, 1977, p.193.
141. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Lanthanum Dependence of Elastic and Piezoelectric Properties of PLZT Ceramics With a Zr/Ti Ratio of 65/35.- "J.Amer.Cer.Soc.", 1972, vol.55, No IO, p.504-506.
142. O'Bryan H.M. Phase Relations in $(\text{Pb},\text{La})\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$.- "J.Amer.Cor.Soc.", 1973, vol.56, No 7, p.385-388.
143. Schmidt G., Beige H., Borchhardt G., Cieminski J.V., Rossbach R. Electromechanische und elastische Eigenschaften Ferroelektrika mit diffuser Phasenumwandlung.- In: 5. Frühjahrsschule der SAG "Ferroelektizität", Graal - Müritz (DDR), 1977, s.123-137.
144. Schmidt G., Beige H., Borchhardt G., Cieminski J.V., Rossbach R. Some Special Properties of PLZT Ceramics.- In: Abstracts of the IV International Meeting on Ferroelectricity, Leningrad, 1977, p.191.
145. Smith W.D. Electrically- Controlled Secondary Phase in PLZT Ceramics.- In:Proc.Conf. on Phase Transitions and

- Their Applications in Materials Science, Pennsylvania, 1973, p.71-81.
146. Keve E.T., Annis A.D. Studies of Phases, Phase Transitions and Properties of Some PLZT Ceramics.- "Ferroelectrics", 1973, vol.5, p.77-89.
147. Keve E.T., Bye K.L. Phase Identification and Domain Structure in PLZT Ceramics.- "J.Appl.Phys.", 1975, vol.46, No 2, p.810-818.
148. Bye K.L. Structural Dependence of the Electro-Optic Properties of Some PLZT Ceramics.- "Ferroelectrics", 1976, vol. 12, p.221-223.
149. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. Фазовые переходы в сегнетоэлектрическом твердом растворе (Pb,La) $(Zr,Ti)O_3$ "ФТТ", 1976, т.18, № 12, с.3714-3716.
150. Salaneck W.R. Temperature- Dependent Ferroelectric Domain Alignment in PLZT Ceramic.- "J.Appl.Phys.", 1972, vol.43, No 11, p.4468-4473.
151. Keizer K., Burggraaf A.J. Grain Size Effects on the Ferroelectric - Paraelectric Transition, the Dielectric Constant, and the Lattice Parameters in Lanthana - Substituted Lead Titanate.- "Phys.stat.sol.(a)", 1974, vol.26, p.561-569.
152. Burggraaf A.J., Keizer K. Effects of Microstructure on the Dielectric Properties of Lanthana Substituted $PbTiO_3$ and $Pb(Zr,Ti)O_3$ - Ceramics.- "Mat.Res.Bull.", 1975, vol.10, No 6, p.521-528.
153. Wolters M., Thieme C.L.H., Burggraaf A.J. The Electric Field-Induced Antiferroelectric to Ferroelectric Phase Transition in Some (Pb,La) $Zr_{0,55}Ti_{0,45}O_3$ Ceramics.- "Mat.Res.Bull.", 1976, vol.11, No 3, p.315-322.

154. Simpson G., Keve E.P. Anomalous Ferroelectric Behaviour in PLZT.- "Ferroelectrics", 1976, vol.12, p.229-231.
155. Meitzler A.H. Structural Transformations Occasioned by Crystallographic Shear in PLZT and TiO_2 Ceramics.- "Ferroelectrics", 1976, vol.11, p.503-510.
156. Härdtl K.H., Hennings D. Distribution of A-Site and B-Site Vacancies in $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ Ceramics.- "J.Amer.Cer.Soc.", 1972, vol.55, No 5, p.230-231.
157. Holman R.L. The Defect Structure of 8/65/35 PLZT as Determined by Knudsen Effusion.- "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No 1-4, p.185-190.
158. Okazaki K., Igarashi H. Importance of Microstructure in Electronic Ceramics.- In:Proc. VI Int.Materials Symp. "Ceramic Microstructure 76", Berkeley, 1976, p.11-20.
159. Miyauchi K., Toda G. Transparent Ferroelectric Ba- and Sr-Doped Lead Zirconate - Titanate Ceramics.- "J.Amer.Cer.Soc.", 1975, vol.58, No 3-4, p.157-158.
160. Hayashi S., Waku S., Shibata H. Hot-Pressed $(\text{Pb},\text{R}_A)(\text{Zr},\text{Ti},\text{R}_B)\text{O}_3$ Ferroelectric Ceramics for Electro-Optic Applications.- "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No 1-4, p.181-184.
161. Masuda Y., Jyumonji M., Wada M. Transparent $[\text{Pb},(\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5})](\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics for Display Elements and Their Electro-Optic Characteristics.- In:Proc.1st Meeting on Ferroelectric Materials and their Applications, Kyoto, 1977, p.193-198.
162. Nagata K., Schmitt H., Stathakis K., Muser H.E. Electrical and Optical Properties of $(\text{Pb}-\text{La})(\text{Zn},\text{Nb}-\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ Electro-Optic Ceramics.- ibid, p.181-186.

163. Yokosuka M., Marutake M. Properties of Lanthanum Modified Lead - Barium Metaniobate (PBLN).- *ibid*, p.187-192.
164. Ichinose H., Mizutani T., Hiraki H., Takahashi T. Dielectric and Optical Properties of the $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x) \{(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})_{1-y}\text{Tiy}\} \text{O}_3$ System.- *ibid*, p.160-174.
165. Веневцев Ю.Н., Рез И.С., Стефанович С.Ю. Современное состояние и перспективы использования сегнетоэлектрических материалов.- В кн.: Сегнето- и пьезоматериалы и их применение. Материалы семинара., М., 1978, с.3-26.
166. Land C.E. Optical Information Storage and Spatial Light Modulation in PLZT Ceramics.- to be published in "Optical Engrg.J.", 1978, vol.17.
167. Laguna G.R. PLZT Linear Array Page Composer.- "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No 1-4, p.35-38.
168. Hayashi S., Ueno K., Saku T., Iwamura H. PLZT Linear Array Shutter for Holographic Memory.- In:Proc. 1st Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto, 1977, p.199-204.
169. Капениекс А.Э., Клотиньш Э.Э., Круминь А.Э., Штернберг А. Р. Состояние проблемы и опыт создания управляемых транспарантов из прозрачной сегнетокерамики.- "Автометрия", 1976, № 4, с.43-52.
170. Kirkby C.J., Ainger F.W., Waterworth P. Oblique Field Electro-Optic PLZT Modulator.- "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No 1-4, p.263-265.
171. Климов И.И., Компанец И.Н., Левичев А.С., Семочкин П.Н., Смоля А.В., Соболев А.Г. Исследования по созданию матрично-адресуемого управляемого транспаранта на основе ЦТСЛ - керамики.- "Квантовая электроника", 1977, т.4, № II, с. 2360-2366.

172. Гарбуз Н.Г., Жаботинский В.А., Компанец И.Н., Костина Т.М., Семочкин П.Н., Соболев А.Г., Яшин Э.М. Исследование электрооптических свойств прозрачной ЦТСЛ - керамики.- "Автометрия", 1975, № 3, с.59-67.
173. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. Временные характеристики эффекта рассеяния в прозрачной сегнетоэлектрической керамике.- "Квантовая электроника", 1976, т.3, № 10, с.2291-2293.
174. Wu S.Y., Takei W.J., Francombe M.H. Transient Switching Response and Partial Switching Phenomena in Coarse - Grained Rhombohedral - Phase PLZT Ceramics.- "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No 1-4, p.43-46.
175. Kumada A., Suzuki K., Toda G. Display Applications of Field-Enforced Phase Transition in PLZT Ceramics.- "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No 1-4, p.25-28.
176. Land C.E., Smith W.D. PLZT Ceramic Numeric Display Devices.- In: IEDM Technical Digest, 1974, p.356-359.
177. Rouchon J.M., Micheron F. Electrooptical Properties and Photoinduced Effects in PLZT Ceramics. Applications to Optical Storage and Processing of Information.- "Czech.J. Phys.", 1975, vol.B 25, p.575-584.
178. Land C.E., Percy P.S. New Image Storage Mechanisms in PLZT Ceramics Using Near - UV Light.- In: 1976 IEEE-SID Biennial Display Conf. Record, 1976, p.71-75.
179. Michel C. Observations of Domains in Ferroelectrics and Ferromagnetics with a Scanning Electron Microscope.- "Philips Techn.Rev.", 1976, vol.36, No 1, p.18-25.
180. Michel C., Sicignano A. Observation of Field - Induced Microstructure in β Phase of 8/65/35 - PLZT Electro-Optic Ceramics.- "Appl.Phys.Lett.", 1974, vol.24, No 11, p.559-562.

181. Штернберг А.Р., Важа А.Я., Антонова М.К., Круминь А.Э., Бруверис И.Э., Брант А.Э., Капостиныш П.П., Либерт Г.В., Харья Н.А. Получение и физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ.- "Учен.зап. Латв.ун-та" (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т.230, с.185-209.
182. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков.- М., "Энергия", 1976, 336 с.
183. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество.- М., "Атомиздат", 1972, 248 с.
184. Важа А.Я., Круминь А.Э., Штернберг А.Р. Влияние исходных материалов и режимов горячего прессования на микроструктуру, электрооптические и электрические характеристики сегнетокерамики типа PLZT.- В тезисах докладов совещания "Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфоросодержащие стекла", Рига, 1973, с.214-216.
185. Штернберг А.Р., Важа А.Я., Антонова М.К., Капостиныш П.П. Получение и некоторые физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ.- В тезисах докладов УШ Всесоюзной конференции "Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков", Ужгород, 1974, часть II, с.35.
186. Штернберг А.Р., Важа А.Я., Круминь А.Э. Исследование и возможности применения электрооптической керамики.- Рукопись № З130/75, депонированная ЦНИИ "Электроника", реферат опубликован в сборнике ВИМИ "РИПОРТ", 1975, № 8.
187. Штернберг А.Р. Электрооптическая сегнетокерамика: технология получения, физические свойства и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе.- "Респ.межвед. научно-технический сборник" (Диэлектрики и полупроводники), Издательство при Киевском госуниверситете издательского объ-

1978,
единения "Вища школа", Киев, вып.13, с.28-36.

188. Круминь А.Э., Штернберг А.Р., Спрогис А.А. Оптические спектры в прозрачной сегнетокерамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном.- "Учен.зап.Латв.ун-та" (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1975, т.235, с.171-181.
189. Спрогис А.А., Круминь А.Э., Штернберг А.Р., Скуя Л.Н. Оптические спектры и люминесценция прозрачной сегнетокерамики цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном.- "Изв. АН СССР,Сер.физ.", 1977, т.41, № 3, с.631-636.
190. Шитц Э.Э., Круминь А.Э., Звиргзд Ю.А., Логин М.А. Попов Ю.К., Штернберг А.Р. Экспериментальная установка для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков в импульсном режиме.- "Учен. зап.Латв.ун-та" (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т.230, с.170-184.
191. Ильин У.Ю. Эффект оптически индуцированного изменения дву- преломления в сегнетокерамике.- "Кандидатская диссертация", Рига, 1978, 172 с.
192. Сквайрс Дж. Практическая физика.- М., "Мир", 1971, 246 с.
193. Шебанов Л.А. Рентгеноструктурное исследование тетрагональ- но-кубического фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах системы $(Ba,Sr)TiO_3$. - "Учен.зап.Латв.ун- та" (Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой пе- ровскита), 1974, т.189, с.150-160.
194. Фрицберг П.А. Проверка выполнения закона Кюри-Вейсса для системы твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$ при гидростатичес- ких давлениях до 2,5 кбар.- "Учен.зап.Латв.ун-та" (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1976, т.250, с.59-66.

195. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере З.А., Олехнович Р.Я., Тункун З.А. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. - "Учен. зап. Латв. ун-та" (Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита), 1974, т.189, с.5-46.
196. Пуриныш Э.Х., Фрицберг В.Я. Исследование электрострикции в неполярной фазе у сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - там же, с.161-180.
197. Штернберг А.Р., Капениек А.Э., Пуриныш Э.Х., Фрейманис В. А., Романовский Т.Б., Гаевскис А.П., Лаздия Э.М., Перро И.Т. Исследование особенностей физических свойств в сегнетокерамике состава ЦТСЛ в области морфотропной границы. - "Учен. зап. Латв. ун-та" (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т.230, с.220-239.
198. Штернберг А.Р., Пуриныш Э.Х., Капениек А.Э., Фрейманис В. А., Романовский Т.Б. Некоторые физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ. - "Межвед. научный сборник" (Диэлектрики и полупроводники), Издательство при Киевском госуниверситете издательского объединения "Вища школа", Киев, вып.10, с.20-28. 1976,
199. Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я., Борман К.Я., Шебанов Л.А., Перро И.Т., Фрицберг П.А., Бирк Э.Х., Зирните А.В. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава X/65/35. - "Респ. межвед. сб. научных трудов" (Электрооптическая сегнетокерамика), Изд. отд. Латв. ун-та, Рига, 1977, с.138-167.
200. Hessel K.R., Stalker K.T., McCarthy A.E. Data Recording Using One-Dimensional Holography. - "Optics Commun.", 1975, vol.15, No 2, p.213-217.

201. Фрицберг В.И., Гринвалд Г.Ж., Гаевский А.И. Исследование диэлектрической нелинейности в твердых растворах типа титаната бария при температурах выше точки Кюри.- "Учен. зап.Латв.ун-та" (Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита), 1974, т.189, с.47-98.
202. Sprogis A.A., Skuja L.N., Krumin A.E., Sternberg A.R. Optical Spectra of Transparent Lanthanum - Modified Lead Zirconate Ferroelectric Ceramic (PLZT).- In: Abstracts of the First Soviet - Japanese Symposium on Ferroelectricity, Novosibirsk, 1976, p.94-96.
203. Cohen M.I., Blunt R.F. Optical Properties of SrTiO_3 in the Region of the Absorption Edge.- "Phys.Rev.", 1968, vol.168, No 3, p.929-935
204. Wemple S.H. Polarization Fluctuations and the Optical - Absorption Edge in BaTiO_3 .- "Phys.Rev.,B", 1970, vol.2, No 7, p.2679-2689.
205. Верховская К.А., Фридкин В.М. Об аномальном температурном сдвиге края собственного поглощения монокристаллов BaTiO_3 в области фазового перехода.- "ФТТ", 1966, т.8, с.1620-1621.
206. Redfield D., Burke W.J. Optical Absorption Edge of LiNbO_3 .- "J. Appl. Phys.", 1974, vol. 45, No 10, p.4566-4571.
207. Johnston A.R. Dispersion of Electro - Optic ^{Effect} in BaTiO_3 .- "J. Appl. Phys.", 1971, vol. 42, No 9, p. 3501-3507.
208. Thacher P.D. Refractive Index and Surface Layers of Ceramic $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Compounds.- "Appl. Optics", 1977, vol.16, No 12, p.3210-3213.
209. Штернберг А.Р., Либерт Г.В., Капениек А.Э. Исследование динамики электрооптического эффекта в прозрачной сегнетокера-

мике.- В тезисах докладов УШ Всесоюзной конференции "Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков", Ужгород, 1974, часть II, с.35-36.

210. Штернберг А.Р., Либерт Г.В., Ильин У.Ю., Капениек А.Э. Исследование динамики электрооптического эффекта в прозрачной сегнетокерамике.- "Учен.зап.Латв.ун-та", (Электрооптическая сегнетокерамика), 1973, т.230т с.210-219.
211. Штернберг А.Р., Либерт Г.В., Ильин У.Ю., Капениек А.Э. Исследование динамики электрооптического эффекта в прозрачной сегнетокерамике.- "Изв. АН СССР,Сер.физ.", 1975, т.39, № 6, с.1302-1306.
212. Colomban P. Frittage de céramiques transparentes PLZT 9/65/35.- "L'industrie Céramique", 1976, vol.7-8, No 697, p.531-535.
213. Lysne P.C., Bartel L.C. Electromechanical Response of PLZT 65/35 Subjected to Axial Shock Loading.- "J.Appl.Phys.", 1975, vol.46, No 1, p.222-229.
214. Land C.E., Smith W.D. Reflective - Mode Ferroelectric - Photoconductor Image Storage and Display Devices.- "Appl. Phys.Lett.", 1973, vol.23, No 2, p.57-59.
215. Carl K. Eine Untersuchung von Polarisations- und Orientierungsgrad und des Maximums der piezoelektrischen Aktivität an der morphotropen Phasengrenze von keramischen $PbTiO_3$ - Mischkristallen.- "Dissertation", Uni. Karlsruhe, 1972, S 136.
216. Khalafalla A.S., Jurisson J., Burbank D., Schuck J.W. Birefringence Mode of Operation of 9/65/35 PLZT Ceramic.- "Proc.Soc. Photo-optical Instrumentation Engineers", 1974, vol.38, p.49-54.

217. Пронин И.П., Медовой А.И., Исупов В.А. О параметрах закона Кюри-Вейсса у твердых растворов цирконата и титаната свинца.- "ФТТ", 1977, т.19, вып.5, с.1515-1517.
218. Wolters M. Ferroelectric Properties and diffuse Phase Transitions in $(\text{Pb},\text{La})\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$ Ceramics.- "Thesis", Twente University of Technology, 1976, p.132.
219. Брок А.Н., Тункун З.А. Модель ангармонических осцилляторов для характеристики мягкой моды колебаний сегнетоэлектрических твердых растворов.- "Учен.зап.Латв.ун-та", (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1975, т.235, с.117-130.
220. Graham H.C., Tallan N.M., Mazdidasni K.S. Electrical Properties of High - Purity Polycrystalline Barium Titanate.- "J.Amer.Cer.Soc.", 1971, vol. 54, No 11, с.548-553.
221. Okazaki K., Igarashi H., Nagata K., Hasegawa A. Effects of Grain Size on the Electrical Properties of Hot-Pressed PLZT Ceramics.- "Ferroelectrics", 1974, vol. 7, No 1-4, p.153-155.
222. Tsuzuki K., Sakata K., Wada M. Dielectric Properties of Single Crystals of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Solid Solutions ($x \sim 0,5$).- "Ferroelectrics", 1974, vol.8. p.501-503.
223. Keizer K., Burggraaf A.J. The Ferroelectric Phase Transition of Rare Earth Oxide Substituted Lead Titanate Ceramics.- "Ferroelectrics", 1976, vol. 14, p.671-673.
224. Hennings D. The Broadening of the Curie Peak by Lattice Defects in Ferroelectric Lead Titanate - Diffuse Phase Transition.- "Sci.Ceram.", 1976, vol.8, p.203-211.
225. Lawless W.N. Low Temperature Specific Heats of Some PLZT Ceramics.- "Ferroelectrics", 1977, vol.15, p.61-67.

226. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации вблизи фазового перехода у перовскитных сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора.- В.кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, Рига, "Зинатне", 1971, с.7-21.
227. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. Управляемое рассеяние света в прозрачных поликристаллических сегнетоэлектриках.- "ФТТ", 1977, т.19, № 3, с.795-803.
228. Салей В.С., Пономарев Ю.А., Дидковская О.С., Кисель Н.Г. Климов В.В. Об изменении параметров элементарных ячеек твердых растворов ЦТС в процессе поляризации.- В сб.науч. трудов "Физика и химия твердого тела", М., 1976, вып.8, с.129-131.
229. Фрицберг В.Я., Важа А.Я., Звиргэд Ю.А., Штернберг А.Р., Дамбекалне М.Я. Авторское свидетельство СССР № 427392, Керамический материал, 1974, опубликовано в бюллетене № 17, 05.05.74.
230. Штернберг А.Р., Добре А.Я., Бруверис И.Э., Антонова М.К., Либертс Г.В. Положительное решение на заявку № 2483253/29-33, Способ получения прозрачного сегнетоэлектрического керамического материала, 1978.
231. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Новые сегнетоэлектрики сложного состава типа $A_2^{2+}(B_I^{3+}B_{II}^{5+})O_6$.- "ФТТ", 1959, т.1, с.170-171.
232. Johnson V.J., Valenta M.W., Dougherty J.E., Douglass R.M., Meadows J.W. $Pb(SC_{0.5}Nb_{0.5})_x\Phi_{1-x}O_3$, Perovskite - Type Ferroelectric Solid Solutions Possessing Relative Large Spontaneous Polarizations.- "J.Phys.Chem.Solids", 1963, vol.24, p.85-93.

233. Tenney V.J., Hang K.W., Novak R.E. Ferroelectric and Structural Properties of the $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ System.- "J.Amer.Cer.Soc.", 1968, vol.51, No 12, p.671-674.
234. Kuchar F., Valenta M.W. Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ Perovskite - Type Solid Solutions.- "Phys.stat.sol.(a)", 1971, vol.6, No 2, p.525-533.
235. Молчанова Р.А., Чепцов Е.И., Комаров В.Д., Мамренко Т.В. Исследование диэлектрических свойств керамического $\text{PbNb}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$.- "Неорганические материалы", 1977, т.13, №10, с.1848-1850.
236. Фесенко Е.Г., Григорьева Е.А., Данцигер А.Я., Головки Ю.И., Дудкина С.И. Синтез и исследование монокристаллов $\text{PbNb}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$.- "Изв. АН СССР, Сер.физ.", 1970, т.34, № 12, с.2570-2571.
237. Galasso F., Darby W. Preparation of Single Crystals of Complex Perovskite Ferroelectric and Semiconducting Compounds.- "Inorganic Chemistry", 1965, vol.4, No 1, p.71-73.
238. Исмаилзаде И.Г. Результаты предварительного рентгенографического исследования образцов $\text{Pb}(\text{Nb}_{0.5}\text{Sc}_{0.5})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Ta}_{0.5}\text{Sc}_{0.5})\text{O}_3$.- "Кристаллография", 1959, т.4, с.417-419.
239. Русскова Е.С., Белоус А.Г., Веневцев Ю.Н. Атомный механизм и характер фазовых переходов $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$.- Тезисы XI Всесоюзного совещания по применению рентгеновских лучей для исследования материалов. Звенигород, 24-29 апреля, М., "Наука", 1976, с.99-100.
240. Русскова Е.С., Веневцев Ю.Н., Букреева О.Н. Исследование системы твердых растворов $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. В сб.научн.трудов"Физика и химия твердого тела", М., 1976, вып.8, с.76-79.

241. Штернберг А.Р., Бруверис И.Э., Кните М.Э., Брант А.Э., Ласмане Б.А., Цируле О.А. Влияние нестехиометрии на электрофизические свойства скандата-ниобата свинца.- В тезисах II Всесоюзного совещания по химии твердого тела. Свердловск, II-13 мая 1978 г. 132.
242. Штернберг А.Р., Капениек А.Э., Капостинь П.П., Яунземс Ю.Т., Кните М.Э. Экспериментальные макеты светомодулирующих устройств на основе электрооптической сегнетокерамики.- "Учен. зап. Латв. ун-та" (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т.230, с.278-287.
243. Фрицберг В.Я., Круминь А.Э., Штернберг А.Р. Сегнетоэлектрическая керамика для применения в оптоэлектронике.- В тезисах докладов УП Всесоюзной научно-технической конференции по микроэлектронике, Львов, 1975, с.259-260.

Диссертационная работа выполнена в Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков (с 1978 г. – в Лаборатории электрооптики Отделения сегнетоэлектриков Научно-исследовательского института физики твердого тела) Латвийского госуниверситета им. П.Стучки в течение 1970–1978 годов.

Автор считает приятным долгом выразить глубокую благодарность научным руководителям работы профессорам В.Я.Фрицбергу и И.С.Резу за представление интересной темы, постоянный интерес к работе и ценные указания.

Автор сердечно благодарит технологов лаборатории за представление образцов, а также физиков – экспериментаторов за помощь в проведении ряда измерений и за полезные советы и замечания при обсуждении рукописи настоящей работы.

Пользуясь возможностью, автор благодарит представителей разных лабораторий СССР, в личных беседах с которыми он имел возможность обсудить различные вопросы физики сегнетоэлектриков.

Автор благодарен также М.А.Петровской, М.М.Лаздине и А.С.Рожинскому за большую помощь, оказанную при оформлении рукописи диссертации.